F. a/3°.
Eder.
Art. 84 c/2
8°

<366328721000185

<36632872100018

Bayer. Staatsbibliothek

Negativ auf Bromsilbergelatine von Burger in Wien.

Schnellpressenlichtdruck von Römmler & Jonas, in Dresden.

FELSENGRÄBER IN TLOS.

K. K. HAUPT-CONSERVATORIUM D. ARMEE

Ausführliches Handbuch

011888

der

PHOTOGRAPHIE

von

Dr. Josef Maria Eder,

Docent an der k. k. technischen Hochschule und k. k. Professor an der Staats-Gewerbeschule in Wien, Ehrenmitglied der Association Belge de Photographie, des Vereins zur Förderung der Photographie in Berlin, des Photographischen Vereines in Berlin, in Wien, in Frankfurt a. M., der Photographic Society of Great Britain, des Photographic Club in London, der London and Provincial Photographic Association, Inhaber der Goldenen Medaille der Photographischen Gesellschaft in Wien, der silbernen Fortschritts-Medaille der Londoner Photographischen Gesellschaft, des ersten Preises bei der Internationalen Photographischen Ausstellung in Wien etc.

Mit etwa 1000 Holzschnitten und 6 Tafeln.

Zweiter Theil.

E
Eder

HALLE A/S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1885.

Der

011888

Collodion- und Daguerreotyp-Process

und

ältere Negativ-Processe

von

Dr. Josef Maria Eder,

Docent an der k. k technischen Hochschule in Wien etc.

Mit 166 Holzschnitten und 2 Tafeln.

HALLE A/S.

Verlag von Wilhelm Knapp.

1885.

Wbg/66/680

Alle Rechte vorbehalten.

Altbestand 5.8.01.....

Inhalt des sechsten Heftes.

Einleitung in die Negativ-Verfahren und die Daguerreotypie, Talbotypie und Niepçotypie.

Erstes Capitel.

Seite

Allgemeines über latente Lichtbilder mit Entwickelung und die richtige Wiedergabe der Schatten-Gradation 1

Entwickelung des Bildes. S. 2. — Photographische und photochemische Lichtempfindlichkeit. S. 2. — Scala der Abstufungen. S. 3. — Harte und weiche Negative. S. 3. — Die Wirkung des Lichtes ist nicht proportional der Undurchsichtigkeit der Matrizen. S. 4. — Prüfungsmethode Plener's, Burton's und Abney's. S. 5.

Zweites Capitel.

Theorie der Entwickelung des latenten Bildes 7

Die Entstehung des latenten Bildes ist ein microchemischer Process. S. 7. — Eintheilung der Entwickelungs-Methoden in chemische und physikalische. S. 8. — Entwickelung durch Anziehung, Präcipitation und Reduction. S. 8. — Die chemische Zersetzung, welche das Entstehen des latenten Bildes verursacht. S. 10. — Chemische und optische Sensibilisatoren. S. 10. — Beschleuniger. S. 10. — Empfindliche und unempfindliche Modification des Jodsilbers. S. 11. — Farbstoffe als Sensibilisatoren. S. 14. — Physikalische Ursachen, welche das Entstehen eines entwickelungsfähigen Bildes bewirken. S. 18. — Druck-Bilder. S. 18.

Drittes Capitel.

Vorgänge während der Entwickelung und microscopische Messungen an Negativen 22

Wirkungsweise des Entwicklers. S. 22. — Der Entwickler wirkt entweder blos reducirend oder es entsteht ein galvanisches Element. S. 22. — Seitliche Ausdehnung der Reduction während der Entwickelung. S. 24. — Verziehung der photographischen Schicht und diesbezügliche microscopische Messungen. S. 25. — Feinheit des Kornes bei verschiedenen Entwickelungs-Processen. S. 27. — Anzahl der Silber-Partikeln in Negativen. S. 29.

Viertes Capitel.

Uebersicht über die Methoden zu der Entwickelung des Bildes und die relative Lichtempfindlichkeit verschiedener Processe 30

Entwickelung mit Quecksilber oder Wasserdampf. S. 30. — Lichtempfindliche Kupferplatten. S. 31. — Entwickelung mit Flüssigkeiten. S. 31. — Verschiedene Silbersalze. S. 32. — Quecksilbersalze. S. 33. — Chemische Entwickelung für Jod-, Brom- und Chlorsilber. S. 33. — Entwickelung mit Glycosiden. S. 35. — Entwickelung mit Zuckerarten S. 36; mit Eisensalzen S. 36; mit Säuren S. 37; mit Harzen S. 38; mit ätherischen Oelen S. 38; mit Basen S. 38; mit Kupferoxydul S. 38; mit anderen Substanzen S. 39. — Verschiedene Silbersalze und Pyrogallol. S. 40. — Relative Empfindlichkeit verschiedener Negativprocesse. S. 41.

Fünftes Capitel.

Solarisation und Umkehrung der Bilder während der Entwickelung 43

Eigentliche Solarisation. S. 43. — Substanzen, welche die Solarisation befördern S. 44; solche, welche ihr entgegen wirken S. 45. — Negative erster und zweiter Ordnung. S. 46. — Umkehrungen des Bildes, welche der Solarisation ähnlich sind. S. 46. — Bleichen von Chlorsilber durch Jodkalium. S. 47. — Entstehung von Positiven beim Entwickeln. S. 48.

Sechstes Capitel.

Seite

Das Zurückgehen des latenten Bildes 50
Verschwinden des unsichtbaren Bildes beim Aufbewahren. S. 50. — Verschiedenes Verhalten von Trockenplatten, Emulsionsplatten, Badplatten und Daguerreotypplatten. S. 50. — Zerstörung des latenten Bildes durch Oxydation S. 52; durch salpetrige Säure S. 52; durch Salpetersäure S. 53; durch Jod und Brom S. 54; durch atmosphärische Einflüsse S. 54.

Siebentes Capitel.

Irradiation und seitliche Extension des Lichtbildes 55
Irradiation, Halation, Lichthof, Blurring, Aureoles. S. 55. — Lichthöfe durch Reflexion des Lichtes von der Rückseite der Glasplatten. S. 55. — Gegenmittel. S. 58. — Lichthöfe durch Molecular-Dispersion oder Molecular-Irradiation. S. 59. — Irradiation durch Beugung der Lichtstrahlen im Objectiv und durch mangelhafte Farbencorrection. S. 61. — Hofbildung durch seitliche Ausdehnung der Reduction. S. 61.

Achtes Capitel.

Die Daguerreotypie 63
Literatur. S. 63. — Theorie des Daguerreotyp-Verfahrens. S. 63. — Ausübung des Daguerreotyp-Verfahrens. S. 66. — Wahl der Metallplatten und Reinigung derselben. S. 66. — Umbiegen der Platten. S. 67. — Putzen und Poliren der Platten. S. 67. — Jodiren der Platten. S. 69. — Exposition. S. 72. — Entwickelung des Bildes. S. 72. — Fixiren. S. 73. — Vergolden. S. 74. — Coloriren der Daguerreotypen. S. 74. — Wieder-Auffrischen alter Daguerreotypen. S. 75. — Reproduction und Uebertragen von Daguerreotypen. S. 75. — Daguerreotypen auf Papier. S. 76.

Neuntes Capitel.

Die Negativ-Photographie auf Papier oder Talbotypie 77
Literatur. S. 77. — Die Calotypie auf gewöhnlichem Papier. S. 77. — Energiatyp- oder Ferrotyp-Process. S. 79. — Catalysotypie. S. 79. — Negative auf Albumin-, Milchserum-, Molken-, Stärke- oder Gelatine-Papier. S. 80. — Wachsen des Papieres. S. 80. — Harze und Oele zum Transparentmachen des Papieres. S. 80. — Streich-Methode mittelst Baumwolle oder Pinsel. S. 81. — Negative auf Wachspapier. S. 82. — Auswahl und Wachsen des Papieres. S. 82. — Jodiren. S. 84. — Empfindlichmachen des Papieres. S. 86. — Reinigen des Silberbades. S. 88. — Exposition. S. 88. — Entwickelung mit Gallussäure, Eisenvitriol, Pyrogallol etc. S. 89. — Fixiren. S. 90. — Retouche und Verstärkung. S. 90. — Modificationen des Wachspapierprocesses. S. 90. — Ceroleïn. S. 90. — Harze, Paraffin, Terpentinöl etc. S. 91. — Process für alkalische Pyro- und Eisenoxalat-Entwickelung. S. 91. — Der Calotypprocess für Vergrösserungen. S. 92. — Papier-Negative für Vergrösserungen und Reproduction von Matrizen ohne Entwickelung. S. 92. — Negativpapier mit Collodion überzogen. S. 92. — Papier mit Emulsion überzogen. S. 93.

Zehntes Capitel.

Die Niepçotypie oder Photographie auf Eiweiss 94
Literatur. S. 94. — Niepçotypen. S. 94. — Glasbilder oder Vitrotypen. S. 94. — Allgemeines über die Photographie auf Stärke, Eiweiss und Leim. S. 95. — Zusatz von Dextrin, Gummi, Zucker etc. S. 95. — Entwickelung der Eiweissplatten. S. 95. — Amphityp-Bilder. S. 96. — Practische Ausführung der Photographie auf Albumin. S. 96. — Reinigen der Gläser. S. 99. — Bereitung und Filtration des Albumins. S. 97. — Jodirte Albumin-Lösung. S. 98. — Ausbreiten des Albumins auf der Glasplatte. S. 99. — Centrifugal-Apparat. S. 100. — Trockenkasten. S. 101. — Horizontal-Gestelle. S. 102. — Silberbad. S. 102. — Waschen. S. 103. — Entwickelung. S. 104. — Verwendung des Eiweissprocesses zur Herstellung von Diapositiven. S. 106.

Inhalt des siebenten Heftes.

Das nasse Collodion-Verfahren, die Ferrotypie und verwandte Processe.

Elftes Capitel.

Seite

Geschichte des Pyroxylins und Zusammensetzung desselben . 107

Geschichte des Pyroxylins und Collodions. S. 107. — Entdeckung des nassen und trockenen Collodionprocesses. S. 108. — Zusammensetzung des Pyroxylins. S. 110. — Verschiedene Sorten von Collodionwolle. S. 111.

Zwölftes Capitel.

Sorten des photographischen Pyroxylins 116

Darstellung von Collodionwolle für photographische Zwecke. S. 116. — Handelssorten von Pyroxylin. S. 116. — Collodionpapier. S. 117. — Celloïdin. S. 118. — Pyroxylin aus Leinwand, Kattun, Flachs, Hanf. S. 118. — Gefällte Collodionwolle. S. 118. — Einfluss der Qualität des Pyroxylins auf die photographische Schicht. S. 119. — Ueber die dem Pyroxylin anhaftenden Verunreinigungen. S. 119. — Nitroglucose und Pyroxylgummi. S. 120.

Dreizehntes Capitel.

Die Herstellung von Rohcollodion 122

Ueber die Lösungsmittel des Pyroxylins (Alkohol, Aether, Methylalkohol, Aceton, Eisessig etc.). S. 122. — Ueber den Gehalt des Collodions an Pyroxylin, Aether, Alkohol, Wasser. S. 124. — Verhältniss von Alkohol und Aether unter verschiedenen Umständen. S. 126. — Alkohol- und Aethergehalt von Bromsilber-Emulsionen. S. 127. — Einfluss des Wassergehaltes. S. 128. — Filtriren und Klären des Collodions. S. 129.

Vierzehntes Capitel.

Das nasse Collodion-Verfahren 132

Literatur. S. 132. — Jodirtes Negativ-Collodion. S. 132. — Zusammensetzung und Löslichkeit der Jod-, Brom- und Chlorsalze. S. 133. — Freies Jod und Brom im Negativcollodion. S. 136. — Verschiedene Zusätze zum Negativcollodion. S. 137. — Farbstoffe im Negativcollodion. S. 138. — Ueber das beste Verhältniss von Jod-, Brom- und Chlorsalz im nassen Collodionverfahren. S. 139. — Ueber die Quantität der Jodbromsalze im Negativcollodion. S. 140. — Die Selbstzersetzung von jodirtem Negativcollodion und die Restauration desselben. S. 140. — Practische Vorschriften zur Herstellung von jodirtem Negativcollodion. S. 141. — Das Collodioniren der Glasplatten. S. 142. — Vorpräpariren der Glasplatten. S. 142. — Das Aufgiessen von Negativ-Collodion auf die Glasplatten. S. 144. — Verbrauch an Collodion. S. 146. — Das Sensibilisiren im Silberbad. S. 147. — Jodsilber im Silberbad. S. 147. — Löslichkeit von Jod-, Brom- und Chlorsilber in Silbernitratlösung. S. 147. — Fehler beim Silbern. S. 148. — Kühlen des Silberbades. S. 148. — Zusätze zum Silberbade. S. 149. — Verbrauch an Silberbad. S. 152. — Restauration alter Silberbäder. S. 152. — Die Exposition der nassen Collodionplatte. S. 154. — Vorsichtsmassregeln,

Seite.

um nasse Platten lange zu exponiren. S. 154. — Ueber das Entwickeln. S. 155. — Einrichtung der Dunkelkammer zum Entwickeln. S. 157. — Entwickelungs- und Spültröge. S. 158. — Sammelgefäss für Silber. S. 158. — Entwickler mit Eisenvitriol. S. 159. — Die Rolle des Alkohol, Säure etc. im Entwickler. S. 161. — Warme Entwickler. S. 161. — Verbrauch an Entwickler. S. 161. — Modificationen des Eisen-Entwicklers (essigsaures, salpetersaures Eisenoxydul, Uransalze, Zucker, Leim etc.). S. 164. — Der Pyrogallol-Entwickler. S. 166. — Beurtheilung, ob die Expositionszeit richtig war. S. 167. — Das Verstärken vor dem Fixiren (Silber-Verstärkung). S. 168. — Das Fixiren. S. 169. — Das Verstärken nach dem Fixiren. S. 170. — Silberverstärkung. S. 170. — Verstärkung mit Quecksilberchlorid, S. 170; mit Quecksilberjodid, S. 171; mit Schwefelsilber, S. 172; mit Schlippe's Salz, S. 173; mit Uran- und Eisensalzen, S. 173; mit Bleisalzen, S. 173; mit Kupfer-, Gold- und Platinsalzen, S. 174; durch Sonnenlicht. S. 175. — Abschwächen der Negative und Beseitigung eines Schleiers. S. 175. — Stellenweise Abschwächung und Vermehrung der Intensität eines Negativs. S. 175. — Das Trocknen. S. 176. — Das Firnissen. S. 177. Vorrichtungen zum Filtriren und Aufgiessen von Firniss. S. 178. — Ofen zum Erwärmen der Platten. S. 178. — Die Rohmaterialien zur Firnisserzeugung (Harze und Lösungsmittel). S. 180. — Vorschriften zur Darstellung von Negativlack. S. 182. — Mittel, um die Lackschicht zur Bleistift-Retouche geeignet zu machen. S. 185. — Mattoleïn. S. 185. — Mattlack. S. 187. — Das partielle Abdecken der Matrizen. S. 188. — Ueber das Aufbewahren der Matrizen, Lackrisse und andere Fehler des Lackes. S. 190. — Wiederherstellung rissig gewordener Schichten. S. 191. — Das Entfernen des Lackes von Negativen und das Verstärken lackirter Platten. S. 192. — Die Herstellung umgekehrter Negative und das Abziehen der Negative vom Glase. S. 193. — Abziehen durch Uebergiessen mit Gelatinelösung, S. 194; mit Ledercollodion, S. 196; durch Anpressen von Gelatinefolien, S. 196; mit Papier, S. 197. — Uebertragen der abgezogenen und umgekehrten Negative auf Glas. S. 197. — Das Negativ-Verfahren mit Silbernitrat-Collodion. S. 197. — Silbernitrat-Collodion. S. 197. — Löslichkeit von Silbernitrat in Alkohol und Aether. S. 109. — Umgekehrter Negativprozess. S. 199. — Negative auf Albumin, Gelatine, Caseïn, jodirten Firnissen. S. 199. — Negative auf Cellulose und Kieselsäure. S. 200.

Fünfzehntes Capitel.

Dunkle positive Collodionbilder auf hellem Grund. Collodion-Transportbilder. Eburneumbilder etc. 201

Literatur. S. 201. — Collodion-Transportbilder auf Papier. S. 201. — Uebertragen des Collodionpositive auf Papier. S. 203. — Elfenbeinminiaturen. S. 203. — Vorlagen für Holzschneider etc. S. 203. — Diapositive auf Milch- oder Opalplas. S. 204. — Eburneumprocess. S. 204. — Albaprocess S. 206.

Sechzehntes Capitel.

Helle Bilder auf dunklem Grund. Directe Positive in der Camera. Pannotypie. Ferrotypie 207

Literatur für Pannotypie. S. 207. — Directe Positive auf Glas. S. 207. — Ambrotypen, Amphytypie, Amphipositive. S. 207. — Alabasterflüssigkeit. S. 208. — Directe Positive auf Wachsleinwand. S. 208. — Pannotypie. S. 208. — Bilder auf schwarzem Leder, Papiermaché. S. 209. — Ferrotypie. S. 209. — Literatur für Ferrotypen. S. 209. — Ferrotyp-Schneidemaschine. S. 210. — Darstellung der Ferrotypie. S. 211. — Coloriren der Ferrotypen. S. 212. — Ferrotyp-Apparate. S. 213. — Bijou-, Victoria- und Elisabeth-Format. S. 214. — Medaillon- und Vignetten-Ferrotypen. S. 214 und 215. — Herstellung von Ferrotypen mittelst Prisma. S. 214. — Fertigstellen der Ferrotypen. S. 215. — Rahmen und Ständer für Ferrotypen. S. 215.

Inhalt des achten Heftes.

Die Collodion-Emulsionen mit Brom- und Chlorsilber und Bad-Collodion-Trockenverfahren.

Siebzehntes Capitel.

Seite

Die chemische Grundlage des Verfahrens mit Bromsilber-Collodion 217

Geschichte des Bromsilber- und Chlorsilber-Collodions. S. 217. — Bemerkungen über die Bildung von Collodion-Emulsionen. S. 219. — Feines und flockiges Brom-, Chlor- und Jodsilber. S. 220. — Jodsilber-Emulsion. S. 220. — Ueber Verhältnisse der Chemikalien bei der Darstellung von Collodion-Emulsion und die Probe auf überschüssiges Silbernitrat oder Bromsalz. S. 220. — Tabelle der Bromide und Chloride. S. 222. — Einfluss verschiedener Bromsalze auf die Emulsion. S. 223. — Wirkung des Sonnenspectrums auf Bromsilber-Gelatine und Bromsilber-Collodion. S. 224. — Mittel die Empfindlichkeit des Bromsilber-Collodions zu steigern. S. 225. — Tabelle der Reifezeit verschiedener Bromsalz-Emulsionen. S. 225. — Rothempfindliches Bromsilber-Collodion. S. 226. — Destillation von Alkohol-Aether aus Collodion-Emulsion. S. 227. — Kochen von Bromsilber-Collodion. S. 227. — Emulsionen in Aceton, Essigsäure, Methylalkohol etc. S. 228. — Wirkung von Säuren und oxydirenden Substanzen in der Collodion-Emulsion. S. 229. — Wirkung von Jod-, Brom- und Chlorsilber in der Collodion-Emulsion. S. 230. — Wirkung von überschüssigem Silbernitrat oder löslichem Bromid in der Emulsion. S. 231. — Farbe der Matrizen bei verschieden dargestellter Emulsion. S. 235. — Entfernung des überschüssigen Silbernitrates durch lösliches Chlorid, nachdem die Emulsion mit Silbernitrat-Ueberschuss gereift war. S. 235. — Aehnliche Anwendung von kohlensaurem Kalk und Cyankalium. S. 235. — Alkoholische Präservative. S. 235. — Wirkung von Präservativen (Sensibilisatoren) auf Bromsilber-Collodion. S. 236. — Emulsionen ohne Präservativ. S 237. — Verschiedene Wirkung der Präservative, je nach der Anwesenheit von Bromsalz oder Silbernitrat. S. 237. — Beschreibung der wichtigsten Präservative. S. 238. — Collodion-Emulsion mit Gelatine-Ueberzug. S. 239. — Zusätze verschiedener Art zur fertigen Collodion-Emulsion. S. 241.

Seite

Achtzehntes Capitel.

Die wichtigsten Operationen bei der Darstellung von Colldion-Emulsionen 243

Mischung des gelösten Silbernitrates bei der Darstellung von Collodion-Emulsionen. S. 243. — Mischapparate. S. 244. — Baden des zur Gallerte erstarrten Bromsilber-Collodions in Silbernitrat-Lösung. S. 244. — Andere Methoden der Darstellung der Collodion-Emulsion. S. 246. — Fällen der Collodion-Emulsion mit Wasser. S. 247. — Trocknen und Wiederauflösen der gewaschenen Emulsion. S. 248.

Neunzehntes Capitel.

Reinigen, Ueberziehen, Trocknen und Aufbewahren der Platten beim Collodion-Emulsions-Process 250

Reinigung und Vorpräparation der Glasplatten. S. 250. — Ueberziehen der Platten mit Bromsilber-Collodion. S. 251. — Verbrauch an Bromsilber-Collodion. S. 252. — Trocknen der mit Bromsilber-Collodion überzogenen Platten. S. 252. — Trockenkästen. S. 253. — Behandlung ungewaschener Emulsionen. S. 255. — Aufbewahren von Collodion-Emulsion und fertigen Platten. S. 256. — Verpacken von Trockenplatten. S. 257.

Zwanzigstes Capitel.

Practische Vorschriften zur Herstellung von Bromsilber-Collodion 258

Collodion-Emulsion des Verfassers. S. 258. — Chardon's Process. S. 259. — Warnerke's Process. S. 260. — Cooper's Process. S. 264.

Einundzwanzigstes Capitel.

Exposition und Entwickelung von Bromsilber-Collodion-Platten 265

Exposition der Bromsilber-Collodion-Platten. S. 265. — Zurückgehen des unsichtbaren Bildes beim Aufbewahren. S. 265. — Entwickelung der Platten. S. 265. — Pyro und Ammoniak. S. 267. — Pyro und Soda. S. 267. — Pyro und kohlensaures Ammoniak. S. 268. — Pyro und Kalk. S. 269. — Eisenoxalat. S. 269. — Das Verstärken. S. 269. — Silberverstärkung. S. 269. — Goldverstärkung. S. 270. — Fixiren. S. 270.

Zweiundzwanzigstes Capitel.

Herstellung von Transparent-Positiven und von Copie-Negativen 271

Herstellung von Transparent-Positiven auf Bromsilber-Collodion zu Diapositiven für Stereoscopen, Fensterbilder etc. S. 271. — Entwickelung mit Pyro. S. 271. — Färben mit Platinchlorid. S. 272. — Herstellung von umgekehrten Copie-Negativen, sowie transparenten Positiven in der Camera. S. 272.

Seite

Dreiundzwanzigstes Capitel.

Bromsilber-Collodion auf Papier 274

Rollcassetten. S. 275. — Cassetten hierzu. S. 278. — Warnerke's Negativpapier. S. 279. — Methoden transparentes Negativpapier herzustellen. S. 279.

Vierundzwanzigstes Capitel.

Herstellung orthochromatischer Bilder mittelst Emulsions- oder Bad-Collodion-Platten. 281

Geschichte der orthochromatischen Collodionprocesse. S. 281. — Albert, Ducos und Cros über Herstellung von Gemälde-Reproductionen in richtiger Farbenwirkung. S. 282. — Nasses orthochromatisches Verfahren von Ducos du Hauron. S. 282. — Negative mit Grün- und Orange-Wirkung. S. 283. — Trockenes Verfahren. S. 286. — Farbenempfindliche Platten von Cros. S. 286. — Nasses und trockenes orthochromatisches Collodion-Verfahren von Vogel. S. 287. — Chlorophyllprocess von Ives. S. 291.

Fünfundzwanzigstes Capitel.

Verfahren auf Glas oder Papier mittelst Chlorsilber-Collodion 292

Geschichte und Eigenschaften von Chlorsilber-Collodion. S. 292. — Ammoniakräucherung. S. 293. — Entwickelung von Chlorsilber-Collodion. S. 293. — Gelatine- und Albumin-Unterguss. S. 294. — Färben mit Gold, Platin oder Iridium. S. 294. — Erzeugung von Copien mittelst Chlorsilber-Collodion auf Glas ohne Entwickelung. S. 294. — Copirrahmen für Glasdiapositive. S. 295. — Monckhovens Vorschriften. S. 295. — Schwefelcyan-Goldbäder. S. 297. — Ost's und Liesegang's Vorschriften. S. 298. — Gewaschenes Chlorsilber-Collodion für Copirzwecke. S. 298. — Abney's Chlorocitrat-Emulsion. S. 299. — Chlorsilber-Collodion auf Papier und die Uebertragung auf andere Flächen. S. 299. — Allgemeine Bemerkungen über den directen Copirprocess auf Chlorsilber-Collodionpapier. S. 299. — Uebertragungsprocess. S. 300. — Practische Durchführung des directen Copirprocesses auf Chlorsilber-Collodionpapier. S. 300. — Uebertragung von Chlorsilber-Collodion auf andere Flächen, wie Papier, Glas, Email etc. S. 302. — Uebertragene Collodionbilder zu coloriren. S. 306. — Chlorsilber-Collodion mit Entwickelung. S. 306. — Ferrocitrat-Entwickler. S. 309. — Hydrochinin-Entwickler. S. 310.

Sechsundzwanzigstes Capitel.

Copir-Verfahren mit Uran-Collodion 311

Wothly's Uransalz. S. 311. — Uran-Collodion. S. 312. — Uran-Collodion mit Nickel, Platin- und anderen Salzen. S. 312.

Siebenundzwanzigstes Capitel.

Das Bad-Collodion-Trockenverfahren 313

Geschichte. S. 313. — Conserviren der Schicht mit zerfliesslichen Salzen S. 314; mit Harzen und Albumin S. 314; mit Tannin S. 315. — Heisse Ent-

wickler etc. S. 315. — Ammoniakräucherung. S. 316. — Allgemeine Eigenschaft der trocknen Bad-Collodionplatten. S. 316. — Präparation von Bad-Collodion-Trockenplatten. S. 317. — Haltbarkeit derselben. S. 319. — Entwickelung derselben. S. 319. — Alkalische Entwickelung. S. 319. — Saure Pyro- und Eisenvitriol-Entwickelung. S. 320. — Bad-Trockenplatten mit Silbernitrat-Collodion. S. 320. — Anwendung von Präservativen im Bad-Collodion-Trockenverfahren. S. 321. — Verfahren mit Harz S. 321; mit Gelatine S. 323; mit Zucker, Caramell, Gummi arabicum, Gallussäure, Albumin, Tannin, Morphin, Kaffee etc. S. 323—332. — Transparente Glaspositive mit Bad-Collodion-Trockenplatten. S. 332. — Färbung mit Gold-, Quecksilber- und Uransalzen. S. 332. — Opalglasbilder. S. 332. — Ackland's Process. S. 333. — Andere Trockenprocesse für Diapositive. S. 334.

ZWEITER THEIL.

ERSTES CAPITEL.

ALLGEMEINES ÜBER LATENTE LICHTBILDER MIT ENTWICKELUNG UND DIE RICHTIGE WIEDERGABE DER SCHATTEN-GRADATION.

Wirkt das Bild eines weiss und schwarzen Gegenstandes in der Camera obscura auf eine empfindliche Silberverbindung, so schwärzen die von den weissen Stellen ausgehenden Strahlen nach langer Einwirkung dieselbe; die den schwarzen Stellen entsprechenden Partien bleiben weiss. Weiss und Schwarz erscheint demnach im photographischen Bilde umgekehrt; das photographische Bild heisst dann ein „negatives Bild“, „ein Negativ“, „negative Matrize“ oder „Matrize“ schlechtweg, welcher letztere Ausdruck ursprünglich von Gutenberg und Fust um das Jahr 1450 für Buchdruck-Clichés oder -Holztafeln gebraucht wurde[1]).

Fig. 1 zeigt das Bild eines schwarzen Kreuzes auf weissem Grund; Fig. 2 das entsprechende Negativ.

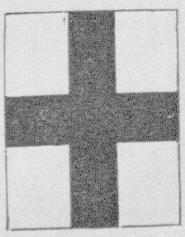

Fig. 1. Positiv.

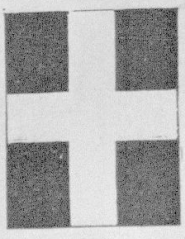

Fig. 2. Negativ.

Bei fast allen photographischen Processen, bei welchen „Entwickler“ benutzt werden, entstehen negative Bilder; werden sie auf Glas oder Papier etc. in der Camera hergestellt, so können die Negative auf empfindliche Papiere copirt werden, wobei dann ein Positiv entsteht. Manche Processe, z. B. die Daguerreotypie, Ferrotypie geben directe Positive in der Camera.

In beiden Fällen sollen nicht nur Schwarz und Weiss, sondern alle Halbschatten wiedergegeben werden.

In Fig. 3 ist ein Bild gegeben; Fig. 4 zeigt das dazugehörige Negativ. Licht und Schatten soll bei letzterem so vertheilt sein, dass ein davon genommenes Positiv dem Original möglichst nahe kommt.

1) Kiesewetter, Geschichte der Buchdruckerkunst. 1840. S. 23.

Lange bevor die Silbersalze sichtbar verändert („geschwärzt") sind, ist eine Zersetzung derselben durch das Licht eingetreten, welche durch manche Agentien sichtbar gemacht werden kann.

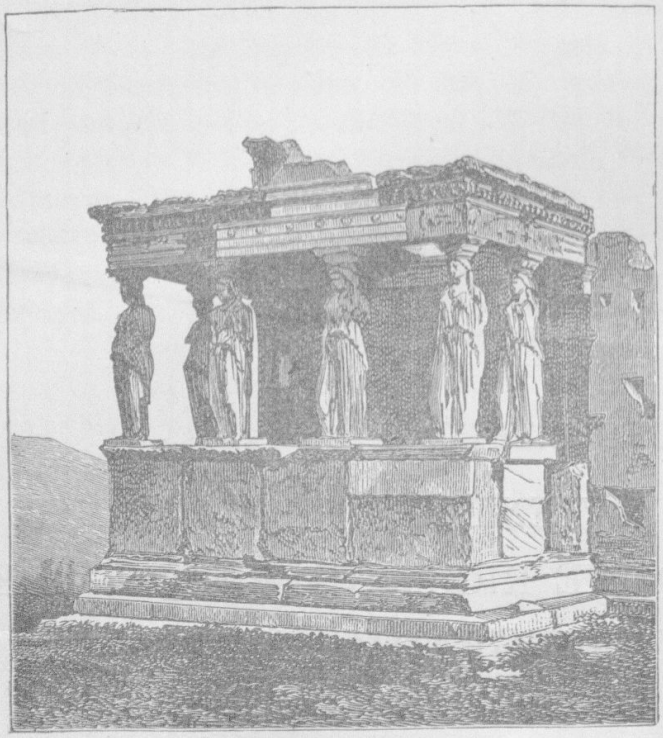

Fig. 3. Positives Bild.

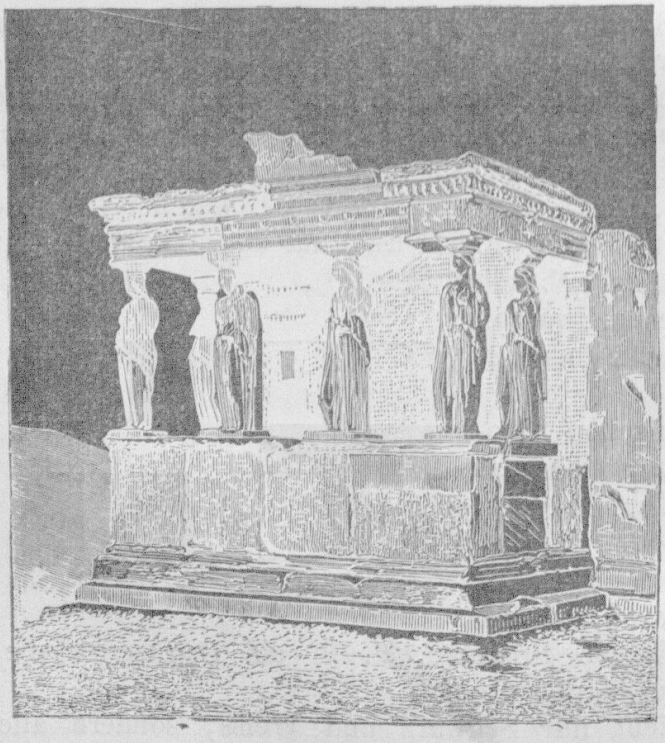

Fig. 4. Negatives Bild.

Diese Eigenschaft zeigen nicht nur viele Silbersalze, sondern auch einige Kupfer-, Quecksilbersalze etc. (s. Heft I, S. 17 und 24). Sie verändern sich nach kurzer Lichtwirkung derart, dass sie bei Behandlung mit gewissen Substanzen, sog. „Entwicklern" oder „Hervorrufern", allmählig ein deutlich hervortretendes Bild des Lichteindruckes geben. Diesen Vorgang nennt man das Entwickeln oder Hervorrufen des Bildes.

Das durch die ursprüngliche Lichtwirkung erhaltene Lichtbild kann sehr schwach und wenig sichtbar oder nach sehr kurzer Einwirkung des Lichtes sogar gänzlich unsichtbar sein. In letzterem Falle spricht man von einem „unsichtbaren oder latenten Lichtbild". Erst durch „Entwickler" oder „Hervorrufer" wird es sichtbar.

Durch die Entdeckung der Entwicklungsfähigkeit des nach kurzer Exposition erhaltenen unsichtbaren Lichtbildes durch Daguerre (s. Geschichtliches in Heft I, S. 1) erlangte die Photographie die grosse practische Bedeutung, welche ihr heute zukommt.

Die Eigenschaft gewisser belichteter Silbersalze in „Entwicklern" eine Färbung (Schwärzung) zu erleiden nennt Vogel (seit 1863) die „photographische Veränderung", „photographische Färbung" resp. „photographische Empfindlichkeit"[2]). Die durch Licht allein bewirkte Färbung nennt er „photochemische".

2) Vergl. Vogel, Phot. Archiv. 1863. S. 267 aus Poggend. Annal. Vogel's Lehrbuch d. Phot. 1878. S. 70.

Diese photographische Färbung steht nun merkwürdigerweise in keiner Beziehung zur photochemischen. Chlorsilber färbt sich photochemisch am dunkelsten, Jodsilber am hellsten. Im Entwickler, d. h. in der mit Eisenvitriol gemischten Silberlösung ist es umgekehrt; hier färbt sich Jodsilber am intensivsten, Chlorsilber am schwächsten.

Bei der Herstellung von Photographien handelt es sich nicht nur um die Wiedergabe von Weiss und Schwarz, sondern auch der Halbschatten, mit anderen Worten: Es soll im Negativ trotz der Umkehrung überall dieselbe Scala unter den Tönen vorhanden sein.

Sind z. B. eine Reihe von Quadraten aus Papier *CBA* u. s. w. (Fig. 5) gegeben, die sich von Schwarz zu Weiss abstufen, so muss das umgekehrte Bild *FED* derartig sein, dass es seinerseits beim Kopiren die ursprünglichen Bilder wiedergiebt, denn es besitzt das Jodsilber, Bromsilber, Chlorsilber etc. die Eigenschaft, ein Maximum der Intensität in einer gegebenen Zeit zu erreichen. Wenn aber diese Expositionszeit übertrieben wird, oder ungenügend ist, erscheint ein Negativ, dessen Töne nicht mehr mit dem Gegenstande übereinstimmen.

So giebt das Quadrat *B*, welches einen mittleren Ton hat, durch eine zu kurze Exposition den Abdruck *D*, und durch eine zu lange den Abdruck *F*, welche alle beide nicht zutreffend sind.

Dieser Punkt ist für den Photographen von äusserster Wichtigkeit, indem er eine der grössten Schwierigkeiten des praktischen Verfahrens bildet.

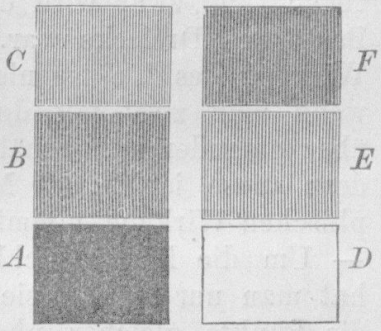

Fig. 5.
Wiedergabe der Halbschatten.

Man muss nämlich bedenken, dass die unserem Auge wahrnehmbare „optische“ Vertheilung zwischen Licht und Schatten, Hell und Dunkel, naturgemäss eine andere sein müssen, als die Vertheilung der chemisch wirksamen Strahlen (s. Heft I, S. 37 und Heft II, S. 98). Ferner läuft die Reduction des Silbers im Lichte nicht immer proportional der Zunahme der Lichtintensität (vergl. Heft I, S. 69); bald ist die Reduction unverhältnissmässig stark im Vergleich zur Lichtintensität (die Negative sind dann „hart“), bald ist die Reduction geringer, als sie zufolge des einfallenden Lichtes sein soll („flaue“, „zu weiche“ Negative).

Probirt man eine Platte unter irgend einem Sensitometer (vergl. Heft II, S. 199), so werden gute Platten eine allmählig abgestufte Reduction im Entwickler geben. Wäre eine grosse Anzahl von Feldern völlig undurchsichtig, so bringen sie keinen Unterschied in der Beleuchtung mehr zum Vorschein. Nur das erste undurchsichtige Feld bis zum letzten schwach sichtbaren lässt sich zur Herstellung eines gut abschattirten Bildes brauchen. Die Anzahl dieser Felder nennt Plener die „Zahl der Abstufungen“ oder die „Qualitätszahl der Platte“ [3]). Diese Qualitätszahl ist constant, wenn man Sensitometer anwendet, bei welchen die Menge des in die aufeinanderfolgenden Felder einfallenden Lichtes in einer geometrischen Progression wächst (z. B. Vogel's Scalen-Photometer oder Warnerke's Sensitometer, Heft II, S. 188 [4]).

3) Vergl. Plener's eingehende Studie über diesen Gegenstand, Phot. Corresp. 1883. S. 5 und 24. Phot. News. 1882.

4) Bei Photometern mit arithmetrischer Progression (z. B. Mucklow und Spurge's Sensitometer) ist die Zahl nicht constant.

Um ein Kennzeichen zu haben, ob eine Platte alle sichtbaren Abstufungen wiedergiebt, stellt man sich einen „Massstab der sichtbaren Abstufungen“ her. Man stellt ein Feld von tiefstem Schwarz her und angrenzend ein solches, wo nur so viel Weiss beigemischt ist, um den Unterschied dem Auge bemerkbar zu machen. Ferner ein Feld von reinem Weiss, und dem angrenzend ein zweites, dem nur soviel Schwarz beigemischt ist, um ebenfalls den Unterschied ersichtlich zu machen. Die Mittel-Abstufungen kann man in ähnlicher Weise herstellen; sie sind aber nicht nothwendig. Eine richtig exponirte gute Platte soll alle Abstufungen wiedergeben (Plener[5]).

Janssen bewies in nachstehender Weise, dass die Wirkung des Lichtes nicht genau proportional mit der Undurchsichtigkeit des Negatives steigt[6]), wenn die Intensität des Lichtes gross ist, und gab den Weg zur Untersuchung der Gradation an.

Wenn man in eine Cassette eine photographische Platte legt, sie gleichmässig durch eine Lichtquelle beleuchtet, und einen senkrechten Spalt mit grosser Geschwindigkeit durch Federdruck, oder mit geringerer, durch ein Uhrwerk davor in horizontaler Richtung vorübergleiten lässt, so wird beim Hervorrufen die ganze Platte gleichmässig gefärbt erscheinen, wenn der Spalt oblong war; hatte er aber die Form eines Dreiecks, so wird die Platte ganz allmählig vom dunkelsten zum hellsten Ton und in Weiss übergehen, und zwar wird die Dunkelheit um so intensiver sein, je grösser die Basis des Dreiecks war. — Man kann nun sogleich constatiren, dass die Wirkung des Lichtes nicht genau proportional der Intensität wächst; denn wenn man zwei mit demselben Dreieck gemachte Platten entgegengesetzt über einanderlegt, erhält man nicht eine gleichmässig dunkle Schicht, sondern diese ist in der Mitte intensiver, d. h., die Intensität der photographischen Wirkung nimmt langsamer zu, als die Intensität des Lichtes selbst. — Um die Empfindlichkeit zweier photographischer Platten zu vergleichen, hat man nur nöthig, sie nach einander mit demselben Dreieck zu belichten; die Punkte gleicher photographischer Wirkung werden dann gesucht, und bestimmt, wie breit an dieser Stelle das Dreieck war. Auf diese Weise findet man z. B., dass Bromsilber-Gelatineplatten 20mal empfindlicher sind, als nasse. — Ebenso zeigt sich, dass ein doppelt so breiter Spalt doppelt so schnell vorüberbewegt genau denselben Effect giebt.

Nach W. K. Burton[7]) prüft man die Richtigkeit der Schatten-Abstufungen einer Platte, in einer Weise, welche gestattet dieselbe graphisch darzustellen und in Folgendem besteht.

Wenn man auf der horizontalen Linie AC (Fig. 6), von A als Nullpunkt aus die Lichtstärken aufträgt, wie sie auf eine Platte wirken, und durch die verschiedenen in D, E, F, G, C, errichteten Lothe die durch die Lichtstärken AD, AE, AF, AG, AC erzeugten Dichtigkeiten bezeichnet, so müssen die Endpunkte dieser Lothe, falls die Dichtigkeiten proportional den Lichtstärken sind, in einer geraden Linie $AD'E'F'G'B$ liegen. Um nun in irgend einem gegebenen Falle eine Plattensorte auf ihre Uebereinstimmung mit dieser Norm zu prüfen, braucht man nur drei Platten derselben gleichmässig unter einem Empfindlichkeitsmesser mit arithmetischer

5) Phot. Corresp. 1883. S. 3. Phot. News. April 1882.
6) Compt. rendus. 1881 Bd. 92, S. 821. Phot. Wochenbl. 1881. S. 211. Moniteur de la Photogr. 1881. S. 91. Ferner Phot. News. 1882. S. 194.
7) Brit. Journ. of Phot. 1882. S. 707. Phot. Wochenbl. 1882. S. 399.

Progression, zu belichten — sie müssen für diesen Zweck sehr dicke Schichten haben — und dann zu entwickeln. Legt man nun zwei dieser Platten nach dem Trocknen so aufeinander, dass, wenn sie beispielsweise 25 Nummern zeigen, 1 auf 25, 2 auf 24, 3 auf 23 u. s. w. fällt, so kann entweder die ganze Platte in der Durchsicht gleichmässig dicht aussehen, oder sie ist in der Mitte dichter, als bei den Anfangs- und Endnummern, oder umgekehrt. Im ersten Falle bildet die Verbindungslinie der oberen Enden der Lothe entweder eine gerade Linie, oder eine Linie von der Form $AdexfgB$, welche AB bei x halbirt, und in der $Adex = Bgfx$ ist. Im zweiten Falle hat die Curve die Form $Ad'e'f'g'B$, und im dritten $Ad''e''f''g''B$. Wären innerhalb der übereinanderliegenden Platten mehrere Wechsel von hell zu dunkel, so würden die Curven entsprechend anders aussehen. Man ist nun aber im Stande, auch beliebige andre Felder zu vergleichen, z. B. 1 und 2 der einen Platte auf 13 und 12 der andren zu legen, und kann so im ersten Falle entscheiden, ob man es mit einer geraden Linie, oder einer Curve zu thun hat, und überhaupt, wie in jedem Falle die Verhältnisse sind, und was im Einzelnen die Formen der Curve sind. Um aber auch endgültig die Grössen der Lothe bestimmen zu können, bedient man sich der dritten Platte und untersucht, ob die durch Uebereinanderlegen irgend welcher zwei Plattenfelder der Platten 1 und 2 erhaltenen Dichtigkeiten mit der des Feldes von 3 stimmen, mit der sie es theoretisch sollten. Auf diese Weise ist man im Stande, zu einem ungemein genauen Resultat in Bezug auf die Curve zu gelangen, welche die Dichtigkeitsverhältnisse darstellt.

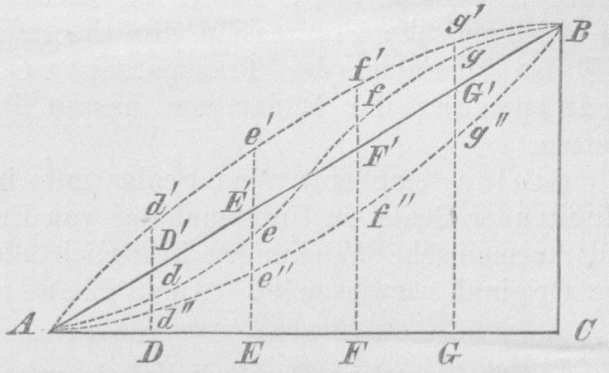

Fig. 6. Prüfung der Gradation der Platten.

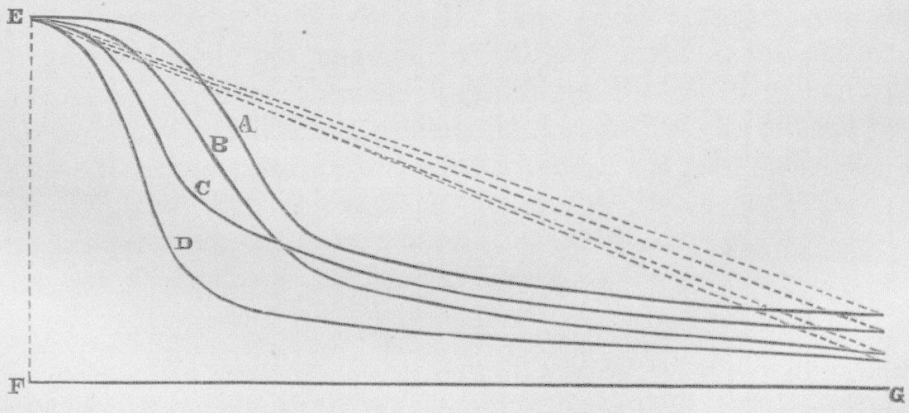

Fig. 6a. Prüfung der Gradation der Platten.

Abney[8]) schlug 1874 einen anderen Weg zur Prüfung der Gradation der Negative ein. Er liess einen aus weissem Carton geschnittenen Stern

8) Phot. News. 1874. S. 436 aus Philosoph. Magazine.

auf einem schwarzen Hintergrunde rotiren[9]) (ungefähr nach Art der rotirenden Hintergrunde Heft V, S. 499) und erhielt so in der Camera ein Bild, welches von Weiss allmählig in Schwarz verläuft. Dieses Bild wurde entwickelt, fixirt und die Undurchsichtigkeit mittelst gefärbter Vergleichs-Gläser bestimmt. Das Resultat einiger vergleichenden Versuche zwischen nassem Jodcollodion (8proc. Silberbad; 4proc. Eisenvitriol-Entwickler) und Bromsilbercollodion-Trockenplatten (durch Baden von Bromcollodion in 16proc. Silberbad, Albumin-Präservativ, alkalischem Pyro-Entwickler) ist in Fig. 6 dargestellt.

In Fig. 6a ist FG die Länge der untersuchten Glasstreifen. Bei F wirkte das Licht $= 0$, bei G im Maximum. Die punktirten Linien geben die arithmetische Progression der theoretisch berechneten Transparenz; bei EF das Maximum der Transparenz. C und D geben die Curven der Transparenz der Bilder von nassen Platten, A und B von trockenen Platten.

Stolze empfiehlt eine Scala mit in geometrischer Progression fortschreitender Scala zu Untersuchung von Emulsionsplatten auf Empfindlichkeit und harmonische Wirkung. Bezüglich dieser sinnreichen Methode sei auf das Original verwiesen[10]). Auch Plener (a. a. O.) gab hierfür Daten an.

9) Die Rotations-Geschwindigkeit war 50 Umdrehungen per Secunde. Die 8 Spitzen des Sternes waren jede in der Form eines Stückes von einer gleichwinkligen Spirale geschnitten; dadurch war eine arithmetische Progression von Weiss erhalten.

10) Phot. Wochenbl. 1883. S. 17.

ZWEITES CAPITEL.

THEORIE DER ENTWICKELUNG DES LATENTEN BILDES.

I. Die Entstehung des latenten Bildes ist ein microchemischer Process.

Der chemische Vorgang bei der Entstehung des latenten Lichtbildes verläuft in unmessbar kleinen Gewichts-Proportionen. Um über den Vorgang ein Bild zu verschaffen sei folgende Berechnung des Verfassers erwähnt: Bei der Entstehung eines latenten Lichtbildes wird pro 100 qcm empfindlicher Bromsilber-Emulsion eine Menge Brom abgespalten, welche nicht mehr als ein Milliontel Gramm betragen dürfte [1]).

Die Dicke einer gelben Jodsilber-Schicht auf einer Daguerreotypplatte ist nach Dumas nicht grösser als $^1/_{1\,000\,000}$ (ein Milliontel) eines Millimeters [2]); die stärkere violette Chlorsilberschicht der zweiten Ordnung auf einer metallischen Silberplatte zu Becquerel's photochromischen Bildern ist $^1/_{1500}$ Millimeter dick [3]). Davon wird nur ein kleiner Bruchtheil bei der Entstehung des Bildes zersetzt und der grössere im Fixirbade als unverändert entfernt.

Um die erste Spur einer Violettfärbung (Schwärzung") von Bromsilber-Emulsion zu bewirken, ist ungefähr 1000 mal mehr Licht nöthig, als zur Herstellung eines latenten entwickelungsfähigen Bildes. Die erste quantitativ nachweisliche Spur metallischen Silbers im geschwärzten Bromsilber erfordert wieder eine 1000 mal stärkere Lichtwirkung, als die Schwärzung. Und nach dem Beginne der Schwärzung muss man noch mehr als 1000 mal exponiren, bevor man im belichteten Bromsilber die ersten Anzeichen einer Aenderung der chemischen Zusammensetzung quantitativ nachweisen kann.

1) Es wurde eine Gelatine-Emulsionsplatte sehr kurz (etwa $^1/_{20}$ Secunde) belichtet, die Schicht vom Glase abgeschabt und in Wasser gelöst; nach Zusatz von 0,000007 gr. Brom (in Form von äusserst verdünnter Bromtinctur) pro 0,2 gr trockener Emulsion = 0,08 gr BrAg, welche 100 qcm Glas bedeckten, verschwand der Licht-Eindruck (es erschien im Entwickler keine Reduction). Demnach muss das im Licht abgespaltene Brom weit unter der angegebenen Menge liegen, also schätzungsweise nicht mehr als ein Milliontel Gramm.

2) Historique et descriptions du Daguerreotypie rédigés par Daguerre; et augmentés par Lerebours et Susse. 1839. S. 18.

3) Becquerel, Annales de Chimie et de Physique; 1849—1855. Zenker's Lehrbuch der Photochromie. 1868. S. 24.

Aus Allem geht hervor, dass die Entstehung des latenten Lichtbildes ein microchemischer Process ist, welcher sich unseren Wägungen bis jetzt entzog und auf dessen Natur nur durch gewisse Reactionen geschlossen werden kann.

II. Eintheilung der Entwickelungs-Methoden in chemische und physikalische.

Die Theorie der zahlreichen bis heute entdeckten Negativprocesse erscheint im Principe einfach; durch zahlreiche Nebenumstände ist sie aber thatsächlich sehr complicirt.

Als Grundprincip der Entstehung des latenten Lichtbildes lässt sich angeben, dass in äusserst kurzer Zeit (im Sonnenlicht in günstigen Fällen in $^1/_{100\,000}$ Secunde) eine Zersetzung von Silberbromid in Silbersubbromid und Brom nach dem Schema

$$2\,AgBr = Ag_2Br + Br$$

stattfindet und dass Jodsilber, Chlorsilber analoge Processe erleiden, während viele Sauerstoffsalze des Silbers z. B. das citronensaure Silberoxyd u. A. im Lichte vielleicht in Oxydulsalze übergehen mögen. Ausserdem sind in einigen Fällen rein mechanische (physikalische) Veränderungen der Silbersalze im Lichte als Haupt- oder Neben-Ursachen der Entstehung eines entwickelungsfähigen Bildes zu betrachten. Die chemisch oder physikalisch

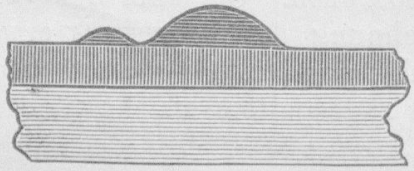

Fig. 7.

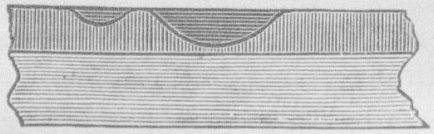

Fig. 8.

Vorgang während der Entwickelung.

durch das Licht veränderten Silbersalze zeigen nun ein wesentlich verschiedenes Verhalten gegen gewisse chemische Agentien (sog. Entwickler) als das nicht veränderte. Entweder 1) ziehen die belichteten Theile Dämpfe (z. B. Quecksilber-, Wasser-Dämpfe etc.) oder im Entstehungszustande ausgeschiedene Metallpartikelchen an (z. B. das aus Eisenvitriol und Silbernitrat sich ausscheidende Silberpulver etc.), ohne sich in ihrer Substanz selbst zu verändern. Oder 2) es werden die belichteten Theile von starken Reductionsmitteln leichter als die nicht belichteten reducirt und dann wird die Silberverbindung an den betreffenden Theilen in ihrer Substanz selbst geändert; nämlich sie erleidet eine Reduction d. i. eine chemische Zersetzung.

Die erste Art, das unsichtbare Lichtbild zu entwickeln, nennt man Entwickelung durch Anziehung, durch Präcipitation (Sutton[4]) oder physikalische Entwickelung (H. W. Vogel); die zweite Art: Entwickelung durch Reduction (Sutton) oder chemische Entwickelung (H. W. Vogel).

Wie principiell verschieden diese beiden Arten der Entwickelung das Bild zum Vorschein bringen, zeigen Fig. 7 und 8. Fig. 7 stellt dar, wie eine belichtete Jodsilberschicht z. B. im nassen Collodion-Verfahren an den vom Licht getroffenen Stellen bei der physikalischen Entwickelung Silberpulver (welches aus Eisenvitriol- und Silbernitrat-Lösung allmählig ausgeschieden wird) angezogen wird, so dass über der Jodsilberschicht ein

4) Brit. Journ. of Phot. 1873. Bull. Soc. franç. 1873. S. 78.

Silberbild anwächst. Dagegen wird bei der chemischen Entwickelung einer Bromsilberschicht (z. B. Bromsilber-Emulsion mit Eisenoxalat-Entwickelung) die empfindliche Schicht selbst (von der Oberfläche in's Innere hinein) reducirt (Fig. 8), ohne dass von aussen metallisches Silber hinzukommen würde, welche Beobachtung zuerst Major Russel kurz nachdem er die alkalische Pyrogallus-Entwickelung im Jahre 1862 entdeckt hatte, mittheilte[5]).

Ein leichter Versuch genügt zur Herstellung des Beweises dieser Ansicht. Uebergiesst man das physikalisch entwickelte Bild einer nassen Collodionplatte (ohne zu fixiren) von Fig. 7 mit Salpetersäure, so löst sich das metallische Silber, aus welchem das Bild besteht, auf und es bleibt eine ebenso dichte und gleichmässige Jodsilberschicht zurück, als Anfangs vorhanden war, wie Fig. 9 zeigt. Wird eine chemisch entwickelte Bromsilber-Emulsionsplatte aber analog behandelt und mittelst Salpetersäure das metallische Silberbild aufgelöst, so werden jene Stellen, welche das Bild zeigten, dünner (transparenter), ein Beweis, dass das zur Bilderzeugung dienende Silber aus der Bromsilber-Schicht selbst stammte. Die zurückbleibende Schicht zeigt dann das Aussehen von Fig. 10 und an Stelle eines Negativs erscheint ein Transparent-Positiv.

Auf dieses charakteristische Unterscheidungs-Merkmal zwischen einer chemisch und einer physikalisch entwickelten Platte gegen Salpetersäure machte schon Russel[6]) gelegentlich seiner Polemik gegen Carey Lea's Annahme einer rein physikalischen Lichtwirkung beim Negativ-Verfahren

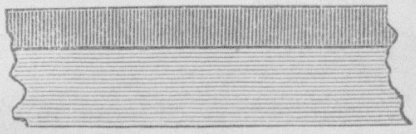

Fig. 9.

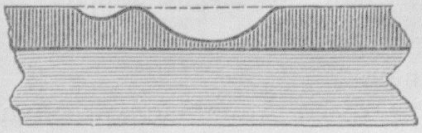

Fig. 10.

Vorgang während der Entwickelung.

aufmerksam und Lea erkannte den Unterschied an[7]). Es wirkt übrigens auch ebenso eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd [von Carey Lea für Collodion-Emulsion[8]), von Eder und Tóth für Gelatine-Emulsion[9]) erprobt], Chromsäure (Obernetter[10]) oder eine Lösung von Kaliumbichromat gemischt mit Schwefelsäure oder Salpetersäure[11]).

Völlig beweisend ist auch das von Schnauss (1853) ausgeführte Experiment, dass auf belichtetem Jodsilber durch Gallussäure allein kein Bild entsteht, und Jodsilber gar nicht verändert wird. Beimischung von Silbernitrat zur Gallussäure bewirkt sofort das Entstehen des Bildes[12]).

Jodsilber etc. wird demnach nicht bei der „physikalischen", sondern nur bei der „chemischen" Entwicklung reducirt.

5) S. Phot. Archiv. 1865. S. 272.

6) Brit. Journ. 1865. Phot. Archiv. 1865. S. 326. Im Jahre 1868 gründete Russel darauf eine ausführlicher beschriebene Methode zur Umwandlung von Negativen in Positive (Phot. Archiv. 1868. S. 245).

7) Phot. Archiv. 1865. S. 272.

8) Phot. Archiv. 1865. S. 273, aus Brit. Journ. of Phot.

9) Eder's Theorie und Praxis der Photographie mit Bromsilbergelatine. 1. Aufl. 1881. S. 86; 2. Aufl. 1883. S. 234.

10) Phot. Mitth. 1882. Bd. 19, S. 177. Obernetter nimmt 2proc. Chromsäure-Lösung.

11) Obernetter nimmt 1 Th. Kaliumbichromat, 5 Th. Salpetersäure und 100 Th. Wasser (Phot. Mitth. 1882. Bd. 19, S. 177).

12) Archiv d. Pharmacie. (2.) Bd. 74, S. 1. Dingler's Polytechn. Journ. 1853. Bd. 130, S. 75.

II. Chemische Zersetzung, welche das Entstehen eines latenten Lichtbildes verursacht. Chemische und optische Sensibilisatoren.

Wenn es auch sehr schwer, ja vielleicht unmöglich ist, die Haupt- und Neben-Producte im latenten Lichtbild analytisch nachzuweisen, so kann man doch aus verschiedenen Reactionen auf die Natur des Lichtbildes schliessen.

Höchst wahrscheinlich entstehen bei kurzer Lichtwirkung dieselben Zersetzungsproducte des Brom-, Chlor- und Jodsilbers wie bei langer. Aus diesem Analogie-Schluss folgert man, dass Spuren von Silbersubbromid, -chlorid oder -jodid entstehen (vergl. Heft I, S. 26). In der That genügt die in früherer Zeit gemachte Annahme der Entstehung metallischen Silbers nicht zur Erklärung der Entwickelung von Bromsilber-Emulsion mit alkalischer Entwickelung; dagegen erfolgt diese ungezwungen aus der Annahme, dass Silbersubbromid leichter als Silberbromid reducirbar ist.

Fügt man zu belichtetem Bromsilber etc. freies Brom, so wird der latente Lichteindruck zerstört. Aehnlich wirkt Chlor, Jod und sogar Sauerstoff (Oxydations-Mittel), was zur Annahme berechtigt, dass es ein Silberoxybromid gibt, welches ungefähr ebenso schwer als das normale Silberbromid reducirt wird.

Wenn die chemische Veränderung, welche Bromsilber, Chlorsilber etc. im Lichte erleidet, in seiner Spaltung in Brom und Silbersubbromid besteht, so kann man die hypothetische Zersetzungs-Gleichung

$$2\,AgBr = Ag_2Br + Br$$

annehmen.

Für diese Annahme sprechen folgende Versuche: Wird eine mit Bromsilber-Collodion überzogene versilberte Glasplatte nach dem Belichten und Entwickeln mit alkalischem Pyrogallol mit Aether-Alkohol behandelt, so löst sich die ganze Collodion-Schicht ab. Die Silber-Schicht des versilberten Glases ist nach Warnerke[13]) dann gerade unter den Bildstellen angegriffen, wahrscheinlich zufolge der Brom-Ausscheidung. — Poitevin[14]) presste eine Schicht von Jodsilber-Collodion (welches mit KJ-Ueberschuss hergestellt und deshalb für sich allein sehr unempfindlich war) auf eine metallische Silberplatte oder auf eine Schicht von trockenem Silbernitrat-Collodion; es entstand nun rasch auf dem Jodsilber-Collodion ein mit Silbernitrat und Pyrogallol entwickelbares Bild, offenbar weil das entweichende Jod Gelegenheit zur Verbindung fand; ohne die metallische Silberunterlage wäre es viel langsamer entstanden.

Es liegt in der Natur der Sache und ist eine Stütze der gegebenen Theorie, dass alle jene Substanzen, welche Brom, Jod und Chlor binden, diese Spaltung befördern, zufolge der „prädisponirenden Verwandtschaft". Solche Substanzen, welche die Lichtempfindlichkeit erhöhen, nennt man „Beschleuniger" oder, nach H. W. Vogel's Vorschlag, „Sensibilisatoren".

Die ersten Spuren der Theorie der „Beschleuniger" oder „Sensibilisatoren" lassen sich bis auf die Anfänge der Daguerreotypie zurückverfolgen. Es nahm Choiselat und Ratel schon 1843 an, dass durch die Lichtwirkung aus dem Silberjodid Jod abgespalten werde, welches von der Silberplatte

13) Phot. Mitth. 1878. Bd. 15, S. 71 und 142.
14) Bull. Soc. franç. Phot. 3. Aug. 1866. Poitevin's Traité des impressions photogr. 1883. S. 257.

absorbirt werde und sie schrieben[15]): „Es scheint uns, dass die Rolle der beschleunigenden Substanzen (bei der Daguerreotypie) der Kraft dreier Ursachen zuzuschreiben ist: 1) der innigen Mischung mit dem Jod, 2) der Verwandschaft mit dem Jod und 3) endlich dem status nascens, in welchem sich letzteres befindet". Sie vermutheten ferner, dass solche Beschleuniger entweder in Lösungen oder am besten in Gasform angewendet werden können.

Einzelne Daten von Sensibilisation waren bald bekannt und zwar zunächst beim Jodsilber. Das Jodsilber zeigt nämlich eine auffallend verschiedene Empfindlichkeit gegen Entwickler, je nachdem es mit überschüssigem Jodkalium oder mit überschüssigem Silbernitrat gefällt ist; auch wenn in beiden Fällen gut gewaschen wird, ist das letztere empfindlicher.

Allerdings gibt auch reines Jodsilber, durch Jodiren von versilberten Glasspiegeln hergestellt, ein mit Pyro- und Silbernitrat entwickelungsfähiges Bild, ebenso wie Jodsilber auf Papier, welhes mit überschüssigem Jodkalium präparirt und gewaschen wird (Carey Lea).

Aber es ist die Lichtempfindlichkeit des so erzeugten Jodsilbers gering, wie schon daraus hervorgeht, dass man am Lichte Jodsilber-Collodionplatten mit überschüssigem Jodkalium herstellen kann, welche erst vor dem Gebrauch mit Silbernitrat sensibilisirt werden[16]).

Jodsilber bei Gegenwart von Jodkalium belichtet gibt es gar kein entwickelungsfähiges Bild und nach dem Auswaschen des Jodkaliums entsteht das Bild so langsam, dass manche Forscher es als ganz unempfindlich oder nicht nachweislich empfindlich bezeichneten (H. W. Vogel, Schnauss u. A.), während Reissig[17]) und Carey Lea[18]) nachwiesen, dass dasselbe ein mit Eisenvitriol und Silbernitrat entwickelungsfähiges Bild gibt, wenn auch in viel längerer Zeit als das mit überschüssigem Silbernitrat gefällte [darauf beruht die nunmehr fallen gelassene Schnauss'sche Eintheilung[19]) des Jodsilbers in die „empfindliche und die unempfindliche Modification" oder + AgJ und — AgJ].

Poitevin[20]) setzte 1863 dem „unempfindlichen" d. h. mit einem Ueberschuss von löslichem Jodid präparirten organischen Jodsilber und gewaschene Substanzen zu. Er versuchte u. A. Säuren, Gummi, Albumin, Gelatine, Zucker, Honig, Lösungen von Harz in Alkohol, Terpentinöl, Salicin, Alloxatin, aber keines davon gab ihm Empfindlickeit. Anders verhält sich nach seinen Versuchen das Tannin; dieses giebt, ebenso wie Silbernitrat, dem Jodsilber seine volle Empfindlichkeit; es ist demnach als Sensibilisator anzusehen. Poitevin fand, dass in ähnlicher Weise, wie Tannin, auch das schwefelsaure Eisenoxydul und Gallussäure wirken. Er betonte die reducirende Wirkung dieser Substanzen und gründete auf diese Thatsache ein Trockenverfahren, welches darin bestand, dass eine Jodsilbercollodionplatte mit überschüssiger Jodkaliumlösung behandelt wurde, wobei sie ihre Empfind-

15) Compt. rendus. Juli 1843. Bd. 17, Nr. 4. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 89, S. 360.

16) Ein etwa entstandenes Lichtbild auf Jodsilber verschwindet bei Gegenwart von Jodkalium rasch (vergl. auch S. 50 über das Zurückgehen des latenten Lichtbildes).

17) Phot. Corresp. 1866. S. 109, aus Sitzungsber. d. Wiener Acad. Wissensch.

18) Ebendaselbst.

19) Archiv der Pharmacie. Bd. 74. Phot. Corresp. 1866. S. 29. Ferner: Phot. Archiv. 1860. S. 115 und 125. Archiv. 1870. S. 274.

20) Bull. Soc. franç. S. 306. Phot. Arch. 1867. S. 66.

lichkeit verlor; nach dem Uebergiessen mit einer 5 proc. Tanninlösung aber wurde sie wieder sensibilisirt und konnte nach der Belichtung mit Eisen- und Silbernitrat hervorgerufen werden.

H. W. Vogel fasste den Begriff der Sensibilisatoren als Mittel zur Beförderung der Absorption von Jod, Brom und Chlor zuerst scharf und präcise auf, hatte aber Prioritäts-Anfechtungen von Poitevin zu erleiden, welcher allerdings den Satz in ähnlicher aber unklarer Weise ausgesprochen hatte[21]).

Nach Carey Lea[22]) soll es bei den Sensibilisatoren weniger auf die Verwandschaft zum Jod als zum Sauerstoff ankommen; er meinte, die chemischen Sensibilisatoren müssen Reductionsmittel sein. Dieser Ansicht trat H. W. Vogel energisch entgegen[23]), weil z. B. Silbernitrat oxydirend wirke und doch ein ausgezeichneter Sensibilisator sei, offenbar weil es stark Jod absorbirt.

Die sogenannten Sensibilisatoren erhöhen nicht nur die „photochemische", sondern auch die „photographische" Empfindlichkeit (H. W. Vogel) und letztere wollen wir hier in's Auge fassen.

Die Weise, in welcher die Absorption von Jod etc. durch den Sensibilisator vor sich geht, variirt von Fall zu Fall.

Bei Gegenwart von Silbernitrat, also im sog. nassen Collodionprocess findet nach H. W. Vogel, Abney[24]), Ressig[25]) u. A. folgender Process statt:

I. $12\,AgJ = 6\,Ag_2J + 6J$,

II. $6J + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 5\,AgJ + AgJO_3 + 6\,HNO_3$.

Also entsteht bei der Belichtung Silbersubjodid, Salpetersäure, jodsaures Silber (Silberjodat) und frisches Jodsilber.

Jodsilber unter schwefligsaurem Natron (Natriumsulfit) gibt nach H. W. Vogel im Lichte den hypothetischen Process:

$$12\,AgJ + 3\,Na_2SO_3 + 3\,H_2O = 6\,Ag_2J + 6\,HJ + 3\,Na_2SO_4$$

Das unter Natriumsulfit entstandene Lichtbild hat somit eine andere Zusammensetzung als das unter Silbernitrat entstandene.

Nach H. W. Vogel wird das unter einer Silbernitrat-Lösung entstandene unsichtbare Jodsilber-Bild (auf Collodion) sowohl durch Jodkalium-Lösung (1% während 25 Minuten), als durch gelbes Blutlaugensalz vernichtet; das unter reiner Silbernitrat-Lösung entstandene Bromjodsilber-Bild wird durch die genannten Agentien nur geschwächt; das unter gelbem Blutlaugensalz entstandene Jodsilber-Bild wird weder durch Jodkalium noch gelbes Blutlaugensalz zerstört; das bei Gegenwart gewisser organischer Substanzen (z. B. in alten Negativ-Silberbädern enthalten) entstandene Jodsilber-Bild wird durch Jodkalium-Lösung nicht zerstört[26]).

Aus allem geht hervor, dass die Sensibilisatoren nicht gleichartig wirken und Bilder von verschiedenem Verhalten geben.

Unter den Sensibilisatoren wirkt besonders kräftig das Silbernitrat. Eine concentrirte Silbernitratlösung (etwa 1 : 10) steigert die Lichtempfindlichkeit des Chlor-, Brom- und namentlich des Jodsilbers, sowohl im nassen Collodion- als im trocknen Emulsions-Process. Die latente Lichtwirkung auf Jodsilber wird durch freies Silbernitrat enorm gesteigert; viel weniger bei Bromsilber. Silbernitrat steigert auch bei Chlorsilber die directe Lichtwirkung bedeutend. Beim gewöhnlichen nassen Negativprocess macht man davon Gebrauch, indem man Jod-Bromsilber unter Silbernitrat belichtet; Abspülen

21) Vogel's Lehrbuch der Photographie. Phot. Mitth.
22) Beiblätter zu Poggendorff's Annal. Phys. 1877. Bd. I, S. 563 Phot. Mitth. Bd. 14, S. 142.
23) Phot. Mitth. Bd. 14, S. 142.
24) Abney's Instruction in Photography. 1882. S. 3.
25) Phot. Corresp. 1867. S. 149.
26) Phot. Corresp. 1871. S. 239.

des Silbernitrates macht die Platte unempfindlicher, obschon noch ganz kleine Mengen von Silbernitrat die Lichtwirkung wesentlich beschleunigen. Vogel erklärt diese Wirkung aus der grossen Verwandtschaft vom Silbernitrat zum Brom und Jod, welche die Zerspaltung im Licht sehr befördert. Das Silbernitrat ist ein stärkerer Sensibilisator als alle organischen Sensibilisatoren; die moderne alkalische Entwickelung gestattet aber auch mit Trockenplatten ohne überschüssiges Silbernitrat augenblickliche Aufnahmen. Uebrigens übt auch das Silbernitrat trotz seiner Farblosigkeit einen Einfluss auf die Farbenempfindlichkeit aus; es erhöht nämlich die Empfindlichkeit für die stark brechbaren Strahlen (Blau, Violett), weil nasse Jod- und Bromsilberschichten kräftiger die blauen Strahlen absorbiren als trockne (Vogel).

Als Sensibilisatoren wirken folgende Verbindungen:

Salpetersaures Quecksilberoxydul, Brechweinstein, Zinnsalz, schwefligsaures Natron, salpetrigsaures Natron und Soda, Aetzkali, arsenigsaures Natron, Tannin, Pyrogallol, gelbes Blutlaugensalz, welche nicht nur in Berührung mit Jodsilber dessen directe raschere Schwärzung im Lichte veranlassen, sondern auch die Entwickelungsfähigkeit vermehren. Damit überzogene trockene Jodsilber-Collodion-Platten geben beim Entwickeln (mit Eisenvitriol, Citronensäure und Silbernitrat) intensivere, kräftigere Negative. Wie Vogel[27]) gezeigt hat, absorbiren alle diese Körper energisch Jod.

Alle die erwähnten Sensibilisatoren steigern die Total-Empfindlichkeit gegen weisses Licht. Als gebräuchliche Sensibilisatoren für Jod- und Jodbrom-Collodion sind zu erwähnen: Albumin, Gelatine etc. (s. Collodion-Trocken-Verfahren); für Bromsilber-Gelatine: Natriumcarbonat, Silbernitrat (s. Gelatine-Process).

Die Wirkung der Sensibilisatoren erscheint noch verwickelter, wenn man ihren Einfluss auf die Farben-Empfindlichkeit berücksichtigt.

Der Zusatz eines Farbstoffes zu einer trockenen Bromsilbercollodion-Platte steigert die Empfindlichkeit des Bromsilbers für jene Spectralfarben, welche der Farbstoff absorbirt. Auf diese Weise wird das Bromsilber für Farben stark empfindlich gemacht, für welche es sonst keine oder nur eine sehr geringe Lichtempfindlichkeit besitzt. Solche Körper nennt man optische Sensibilisatoren (vergl. Heft I, S. 14). Manche Verbindungen aber zeigen die Eigenschaft, dass sie durch chemische Wirkung die Zersetzung durch das Licht beschleunigen; hierher gehören die Körper, welche Jod und Brom chemisch binden, also den Zerfall des Silbersubjodid etc. in Silber und Jod begünstigen. Solche Verbindungen nennt man chemische Sensibilisatoren.

Die Wirkung dieser Sensibilisatoren in ihrer zweifachen Wurzel hat mit aller Schärfe und allen Consequenzen besonders H. W. Vogel aufgefasst und studirt. Dieser Gegenstand ist nicht nur für die theoretische Photochemie von höchster Bedeutung, sondern ebenso belangreich für die angewandte Photographie und die moderne Farbenphotographie.

Es ist eigenthümlich, dass gewaschenes Jodsilber (mit Silbernitrat-Ueberschuss gefällt) durch solche Sensibilisatoren bedeutend lichtempfindlicher wird, so dass die günstige Wirkung derselben nicht angezweifelt werden kann. Bei Bromsilber ist dies nicht der Fall. Da bewirken Sensibilisatoren, wie Tannin, Pyrogallol und Morphin, oft sogar eine Verschlechterung der Schicht statt einer Verbesserung. Nach H. W. Vogel soll dies nur bei AgBr, welches mit Silberüberschuss präparirt

27) Poggendorff's Annal. Bd. 195, S. 518. Phot. Corresp. Bd. 3, S. 63; Bd. 8, S. 182.

ist, bemerklich sein (vielleicht weil das Tannin auf $AgNO_3$ zersetzend wirkt und dann ein schwächerer Sensibilisator an Stelle des stärkeren tritt). Dagegen ist die Wirkung des Sensibilisators auf Bromsilber, in welchem das überschüssige Silbernitrat durch Chlorcalcium abgesättigt ist, sehr deutlich bemerkbar; die Bilder werden (mit alkalischer Entwickelung) viel kräftiger und reiner.

Tannin wird häufig als Präservativ von Bromsilber- oder Jodbromsilber-Trockenplatten auf Collodion benützt. Das Tannin-Trockenverfahren (von Russell entdeckt) hat allgemeine Anerkennung gefunden. Auch als Präservativ zu Emulsionen wurde Tannin benützt. Es vermehrt die Empfindlichkeit der Bromjodsilber-Trockenplatten für Violett, keineswegs aber für Blau und Grün (H. W. Vogel).

Gelatine ist ein Sensibilisator für Jod-, Brom- und Chlorsilber, wie man durch Ueberziehen von Collodion-Trocken-Platten mit Gelatine nachweisen kann. Der Grund der hohen Empfindlichkeit von Gelatine-Emulsionen scheint allerdings hauptsächlich der Entstehung einer besonders bestimmten Bromsilber-Modification zuzuschreiben zu sein (s. Bromsilber-Gelatine-Emulsion).

Morphin steigert die Empfindlichkeit der silbernitrathaltigen Bromsilber-Collodien-Platten nicht, ja die Morphinplatten erschienen eher etwas weniger empfindlich als reines Bromsilber. Mehrere Tage alte Morphinplatten zeigen sich sehr merklich weniger empfindlich als reine Bromplatten (Vogel, Mitth. XII, 231). Enthält aber das Bromsilber nur eine Spur BrK oder $CaCl_2$, welches das freie Silbernitrat entfernt, so zeigt sich die sensibilisirende Wirkung des Morphins (H. W. Vogel[28]).

Salicin steigert die Empfindlichkeit des trockenen Bromsilbers für das gelbe und rothe Licht (Carey Lea[29]). Es wurde als „Präservativ“ für Trockenplatten verwendet.

Ein geringer Harzzusatz (Colophonium, Schellack etc.) sensibilisirt sowohl Brom als Jodsilber. Nach Abney[30]), sowie H. C. Vogel und Lohse[31]) steigert er die Empfindlichkeit des Bromsilbers für Roth und Gelb; jedoch ist dieser Effect nur sehr gering. Im Collodion-Trockenprocess wurden nach H. W. Vogel[32]) früher häufig Harze zugesetzt.

Bei fast allen Sensibilisatoren ist die optische Absorption im Spiele. Silberlösung sensibilisirt deshalb so kräftig, weil nasse Jod- und Bromsilberschichten kräftiger die blauen Strahlen absorbiren als trockene.

Pyrogallol ist dagegen im trockenen Zustande ein besserer Sensibilisator als in Lösung, weil sie in letzterer Form die chemischen Strahlen durchlässt; es muss also hier zur chemischen Wirkung auch die optische kommen, um eine günstige Wirkung zu erzielen[33]).

Auf viele Substanzen, namentlich Silberverbindungen, wirken so ziemlich alle Theile des Spectrums ein, am kräftigsten aber jene Strahlen, welche am stärksten absorbirt werden. Die zersetzende Wirkung des Sonnenspectrums auf Verbindungen, z. B. Bromsilber, kann aber dadurch merklich gesteigert werden, dass man denselben Farbstoffe zusetzt; die Empfindlichkeit des Bromsilbers wird dann für jene Strahlen gesteigert, welche von dem beigemengten Farbstoffe absorbirt werden (der Farbstoff braucht dabei gar keine chemische Zersetzung zu erleiden). Dadurch ist man im Stande, die Empfindlichkeit der Silbersalze für rothe, gelbe und grüne Strahlen sehr bedeutend zu erhöhen. Diese Entdeckung H. W. Vogel's führte zu den optischen Sensibilisatoren, welche bei fast allen Sensibilisatoren im Spiele sind.

Um die Empfindlichkeit des Bromsilbers für gewisse Farben zu erhöhen, setzt man ihm einen Farbstoff zu, der jenen Theil des Spectrums absorbirt, für welchen man die Schicht empfindlich machen will. Die Farbstoffe setzt man entweder der gelösten Bromsilber-Collodion-Emulsion zu, oder übergiesst damit die mit ungefärbter Emulsion präparirte Glasplatte. Merkwürdig ist es, dass das Maximum der hervorgebrachten photographischen Wirkung nicht genau mit dem Absorptionsstreifen zusammenfällt, sondern mehr nach Roth hin liegt. Diese Erscheinung hat

28) Phot. Mitth. Bd. 13, S. 30. Poggendorff's Annal. Bd. 153, S. 228. Phot. Corresp. Bd. 11, S. 202.
29) Fortschritte der Physik. 1874. S. 597.
30) Poggendorff's Annal. Bd. 169, S. 297.
31) Ebendaselbst.
32) Phot. Mitth. Bd. 14, S. 18.
33) Phot. Mitth. Bd. 9, S. 133. Poggendorff's Annal. Bd. 153, S. 228.

nichts Auffälliges, da ja auch die Absorptionsstreifen keine constante Lage haben. Die Verschiebung erklärt sich daraus, dass der Absorptionsstreifen nach Roth hin rückt, wenn das Brechungsvermögen des Mediums zunimmt (Kundt's Gesetz). Bei den vorliegenden Versuchen ist nun der Farbstoff mit dem Bromsilber in Collodion, d. h. einem stark brechbaren Medium, eingeschlossen, daher die Verschiebung der Wirkung (H. W. Vogel).

Der Farbstoff, der als Sensibilisator von Silbersalzen dienen soll, muss (abgesehen von seiner Löslichkeit) folgenden Bedingungen genügen:

1. Er muss dasjenige Licht optisch absorbiren, für welches er das Collodion empfindlich machen soll.

2. Er muss freies Brom oder Jod chemisch binden. Im entgegengesetzten Fall muss noch ein chemischer Sensibilisator zugesetzt werden.

3. Er darf salpetersaures Silber nicht zerlegen, weil er sonst die Präparation der Platte stören würde. Bei Bromsilber-Emulsionen, welche kein freies Silbernitrat enthalten, fällt dieser Umstand weg.

Die optischen Sensibilisatoren verlangen noch die Gegenwart eines chemischen Sensibilisators. Manche Farbstoffe zeigen erst dann eine Sensibilisirung des Bromsilbers für gewisse farbige Strahlen, wenn chemische Sensibilisatoren (z. B. etwas Silbernitrat, Tannin, Morphin etc.) vorhanden sind, wogegen sie bei Bromsilber mit überschüssigem Bromid oder Chlorid unwirksam sind (s. besonders H. W. Vogel[34]).

Nach Waterhouse sollen nur jene Farben, welche enge Absorptionsstreifen zeigen, die Farbenempfindlichkeit der Silbersalze für die absorbirten Lichtstrahlen steigern. Diese Regel scheint jedoch nach Vogel nicht zuzutreffen, wenigstens existiren Ausnahmen (z. B. Orleans[35]).

Die Farbstoffe steigern die Farbenempfindlichkeit der verschiedenen Silbersalze nicht in gleicher Weise; so macht z. B. das Fuchsin wohl das Bromsilber stark gelb empfindlich, das Chlorsilber aber nur wenig[36]).

Ein grosser Farbstoffgehalt — dieser Satz gilt allgemein — steigert nicht die Empfindlichkeit für jenen Theil des Spectrums, der absorbirt wird, sondern vermindert ihn sogar; bei starker Rothfärbung der Bromsilberschicht ist gar keine Gelbempfindlichkeit mehr vorhanden. H. W. Vogel erklärt dies anscheinende Paradoxon auf folgende Weise: Eine starke Farbschicht verschluckt das Licht bevor es zum Bromsilber dringen kann und der Lichtstrahl kann daher das dem Bromsilber benachbarte Farbstoffmolekül nicht genügend in Schwingungen versetzen. Anders ist es bei der Verdünnung des Farbstoffes; hier behalten die Lichtstrahlen nach Durchdringung der oberen Schicht noch Kraft genug, die unteren Moleküle in energische Schwingung zu versetzen und damit auch das benachbarte Bromsilber[37]).

Corallin, Aurin absorbirt in Lösung das gelbe und grüne Licht des Spectrums[38]). Damit gefärbtes Bromsilber-Collodion zeigt sich im Indigo und Gelb (für welche Farbe sonst das Bromsilber äusserst unempfindlich ist) nahezu gleich empfindlich. Im Hellblau ist die Wirkung am schwächsten. Bromsilber ist nämlich für sich allein empfindlich für Blau und Grün. Der Farbstoffzusatz steigert die Empfindlichkeit an jenen Stellen, wo das Corallin einen Absorptionsstreifen zeigt. Die verschiedenen Corallinsorten des Handels verhalten sich aber sehr ungleich.

Nach Carey Lea wird die Empfindlichkeit des Bromsilbers durch Corallin gegen rothe Strahlen bedeutend gesteigert, gegen gelbe [illegible]ässig, gegen grüne gar

34) Phot. Mitth. Bd. 13, S. 31.

35) Phot. Mitth. Bd. 13, S. 224.

36) Nach Carey Lea's Versuchen (Sill. Amer. Jour. [3] Bd. 7, S. 200; Jahrber. Chem. 1874. S. 170) erleiden: oxalsaures Eisenoxydammoniak, Kaliumbichromat, Ferrocyankalium, Urannitrat, Chlorsilber, Jodsilber, Bromsilber im farbigen Lichte sehr unregelmässige Veränderungen, wenn sie mit färbenden Substanzen, wie Aurin, Anilinblau, Anilingrün, Safranauszug, Corallin, Anilinroth, Mauveïn u. a. m. imprägnirt waren. Es muss hervorgehoben werden, dass Lea nicht mit dem Sonnenspectrum, sondern mit farbigen Gläsern experimentirte.

37) Bericht chem. Ges. Bd. 7, S. 976. Chem. Centralbl. 1874. S. 561.

38) Ueber die Absorptionsspectra verschiedener Farbstoffe s. besonders H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse, Nördlingen 1877.

nicht. Dieselbe Substanz vermindert die Empfindlichkeit des Jodsilbers im Roth[39]. H. W. Vogel's Versuche, nach welchem Corallin auf Jodsilber im selben Sinne, wie auf Bromsilber, sensibilisirend wirkt[40], widersprechen diese Angaben. Den Chlorsilber-Trockenplatten ertheilt das Corallin die höchste Empfindlichkeit im Gelb bei der Linie *D* bis *G* und *C*. Diese sind dann im allgemeinen lichtempfindlicher als reines Chlorsilber. Sie geben das Gelb am kräftigsten wieder, weniger das Roth und Grün; und noch schwächer das Blau. Mischungen von Chlor- und Bromsilbercollodion geben bezüglich der Farbenempfindlichkeit ein Resultat, welches in der Mitte zwischen beiden steht. Solche Platten sind am empfindlichsten für Gelb (bei der Linie *D*), das zweite Maximum der Lichtwirkung liegt bei *G*; neben Gelb und Violett bringen die dazwischen liegenden Farben des Spectrums eine schwächere Wirkung hervor.

Corallinhaltiges Jod-Bromsilber empfängt als Trockenplatte die stärkste Wirkung bei *G*, fällt dann plötzlich, um gegen *F* wieder zuzunehmen. Es zeigt eine grössere Farbenempfindlichkeit für Dunkelblau als für Hellblau. Nass unter Silbernitrat exponirt ist das Maximum der Wirkung bei *F* und dann bei *G*; die stärkste Wirkung übt Blaugrün; Violett hat eine geringere Wirkung (H. W. Vogel, Becquerel).

Ducos de Hauron[41] fand ebenfalls, dass Aurin (Orange-Corallin) die Empfindlichkeit des aus überschüssigem Silbernitrat gefällten Bromsilbers für Grün erhöht und wollte davon, für die Herstellung seiner zur indirecten Farbenphotographie dienenden Negative, Gebrauch machen.

Naphtalinroth steigert die Empfindlichkeit des etwas weniges Silbernitrat enthaltenden Bromsilbers für Gelb (bei der Linie *D* bis zu *C*), während es auch für Violett empfindlich ist. — Nach Waterhouse[42] wird Bromsilber-Collodion durch Naphtalin für Gelb empfindlicher, für Grün und Roth weniger empfindlich.

Fuchsinroth (Anilinroth) sensibilisirt Bromsilber für jene Farben des Spectrums, welche es absorbirt Es macht das Bromsilber, welches auch nur eine Spur freies Silbernitrat enthält, gelbempfindlich. Dagegen vermindert es die Blauempfindlichkeit; wahrscheinlich, weil Anilinroth das Bromsilber für blaue Strahlen durchsichtiger und dadurch weniger empfindlich macht.

Wird Bromsilber mit einem Ueberschuss von Bromkalium präparirt, so zeigt sich keine sensibilisirende Wirkung des Farbstoffes. Diese tritt erst hervor, wenn der gefärbten Bromsilber-Collodionschicht ein reducirender oder brombindender Körper zugesetzt wird, z. B. Tannin, Morphin (d. i. ein chemischer Sensibilisator).

Beim Chlorsilber veranlasst Fuchsin nur eine schwache Gelbempfindlichkeit, dagegen wird die Empfindlichkeit für das violette Licht sehr auffällig gesteigert; sie ist grösser als beim reinen Chlorsilber. Bei Gegenwart von Silbernitrat wird durch Fuchsin die Empfindlichkeit für Indigo und Blau bedeutend gesteigert[43].

Aldehydgrün und Methylrosanilinpikrat steigern die Empfindlichlichkeit des Bromsilbers für Gelbroth (bei *C* und *D*) und nebenbei für Blau. Aldehydgrün ist sowohl ein chemischer als optischer Sensibilisator, weil es Brom und Jod absorbirt und für jene Strahlen optisch sensibilisirt. Es braucht also nicht wie Fuchsin die Gegenwart eines chemischen Sensibilisators, um dem Bromsilber Farbenempfindlichkeit zu verleihen. — Auf Jodsilber wirkt es ähnlich sensibilisirend, wie auf Bromsilber (H. W. Vogel, Becquerel[44]).

Eosin zeigt in seiner Lösung einen Absorptionsstreifen von *E* bis *F*. Der BgBr-Collodin-Emulsion zugesetzt, sensibilisirt es dieselbe für grüne Strahlen. Die Empfindlichkeit solcher Schichten ist für Grün und Gelb viel grösser als für Blau und Violett des Spectrums. Das Maximum der Wirkung liegt von *G* bis *F*, im Blau bis Violett ist nur eine schwache Wirkung sichtbar. Mit Eosin gefärbte nasse (überschüssiges Silbernitrat haltende) Brom-Jodsilberschichten erhalten eine

39) Jahrber. Chem. 1875. S. 147.

40) Carey Lea hatte seine Versuche mit gefärbten Gläsern gemacht, H. W. Vogel aber mit dem reinen Sonnenspectrum; beide Versuchsreihen sind somit nicht direct vergleichbar. Die Anwendung des reinen Spectrums ist jener der Gläser vorzuziehen.

41) Phot. Corresp. 1878. Bd. 15, S. 193.

42) Phot. Mitth. Bd. 12, S. 197.

43) H. W. Vogel, Phot. Corresp. Bd. 11, S. 202. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1875. S. 95.

44) Phot. Mitth. 1874. S. 139.

Steigerung der Empfindlichkeit für Grün und Gelb, obschon sie noch mehr für das violette Ende des Spectrums empfindlich sind. Etwas Säure hebt die sensibilisirende Wirkung auf[45]).

Bei Bromsilbergelatine mit etwas ammoniakalischem Eosin versetzt, wächst sehr die Empfindlichkeit für Gelbgrün (Attout und Clayston, Phot. Wochenblatt 1883. S. 178. Shumann ibid. S. 228 und 241).

Chlorophyll sensibilisirt Jodsilber und Bromsilber sehr kräftig im Roth in der Gegend des Absorptionsstreifens. In dem rothen und gelben Theil des Spectrums entstehen mehrere Maxima der Einwirkung, wovon das zwischen *B* und *C* liegende stärkste ziemlich genau dem Absorptionsband des Chlorophylls, die weiter zwischen *C* und *E* den anderen Absorptionsbändern derselben Substanz, entsprechen. Bei kurzer Exposition sind die Schichten bis zur Linie *E* im Grün empfindlich, erst bei längerer Exposition zeigt sich die Wirkung im Roth; die Empfindlichkeit im Roth ist 5 bis 10 mal geringer als im Spectralviolett (Becquerel[46]). — Aehnliches fand Cros[47]).

Der Farbstoff des Orleans steigert die Empfindlichkeit des Bromsilbers für Gelb und Roth sehr bedeutend (Vogel, Waterhouse[48]). Carmin sensibilisirt Bromsilber besonders für Gelb, wo es Absorptionsstreifen zeigt (bei *D* und *E* — Waterhouse). Malven- und Cassis-Tinctur macht Bromsilber für Roth und Violett empfindlich, aber unempfindlich für Grün, während bei Safflorroth gerade der mittlere Theil des Spectrums am stärksten wirkt (Cros[49]).

Methylviolett sensibilisirt Bromsilber stark für Gelb bei der Linie *D*.

Cyanin ist selbst lichtempfindlich, macht aber auch das Bromsilber für jene Spectralfarben empfindlich, welche es absorbirt; es sensibilisirt dasselbe für Gelb und Orange so, dass die Platte für diese Farben empfindlicher als für Violett ist. Das Maximum der Wirkung ist nach Waterhouse bei *D* und *C* im Spectrum. Cyanin für sich allein wird vom gelben Licht zersetzt. Ueberzieht man eine Glasplatte mit Rohcollodion, welches mit Cyaninblau gefärbt ist und exponirt dem Spectrum, übergiesst mit Bromsilberemulsion und entwickelt ohne nochmals zu exponiren, so kommt ein Bild an den vom gelben Licht getroffenen Stellen zum Vorschein, dort wo das Cyaninblau den Absorptionsstreifen zeigt. Directer Farbenzusatz zur Emulsion und nachheriges Exponiren gab dasselbe Resultat. Daraus folgert Abney, dass die Reduction des Farbstoffes der Zersetzung des Bromsilbers vorausgehe und dass die gute Wirkung des Farbstoffzusatzes immer nur auf eine chemische Wirkung zurückzuführen sei; ausserdem verbinde sich der Farbstoff mit dem Silbersalze und diese Verbindung werde dann leichter reducirt (s. o.). Er spricht sich gegen die Vogel'sche Theorie von den optischen und den chemischen Sensibilisatoren aus. Dieser Ansicht widersprach H. W. Vogel[50]) mit Erfolg. Er gibt zu, dass mitunter eine Verbindung von Farbstoff mit Silbernitrat vorkommt, wenn letzteres im Ueberschuss vorhanden ist (z. B. bei Anilinroth). Aber auch bei Abwesenheit von freiem Silbernitrat wirkt Anilinroth stark sensibilisirend für Gelb, wenn man einen chemischen Sensibilisator (Tannin, Morphin) zusetzt. Hier kann von einer lichtempfindlichen Verbindung zwischen Farbstoff und Morphin nicht die Rede sein. Nur jene optischen Sensibilisatoren sind auch chemische, welche das Brom chemisch binden (z. B. Aldehydgrün). Die Vermuthung Abney's, gestützt auf das Experiment mit Cyaninblau, dass die Farbstoffe beim Belichten eine chemische Veränderung erleiden und zuerst diese reducirt werden und diese Reduction die Ursache der Farbenempfindlichkeit sei, lässt Vogel nicht gelten, weil sonst die chemischen Sensibilisatoren — deren Anwesenheit neben den Farbstoffen nöthig ist — überflüssig werden. Auch Abney's Angabe, dass der Farbstoff bei Gegenwart von Bromsilber lichtempfindlicher ist, als für sich allein, spricht gegen eine primäre Farbstoffreduction und dessen secundäre Wirkung auf das Bromsilber.

45) H. W. Vogel, Phot. Mitth. Bd. 14, S. 19. Waterhouse, Poggend., Bd. 159, S. 616. Phot. Mitth. Bd. 13, S. 16.

46) Compt. rend. Bd. 79, S. 185. Jahrber. Chem. 1874. S. 168. Poggend. Bd. 153, S. 235.

47) Compt. rendus. Bd. 88, S. 119 und 379. Phot. Corresp. 1879. S. 107.

48) Phot. Mitth. Bd. 12, S. 249.

49) Compt. rendus. Bd. 88, S. 119. Phot. Corresp. 1879. S. 107.

50) Phot. Mitth. Bd. 15, S. 91.

Abney's Beobachtung ist somit ein specieller Fall für Farbstoffe von starker Lichtempfindlichkeit, der wohl bei langen Belichtungen eintreten kann, welcher aber die bei kurzer Belichtung erfolgende latente Lichtwirkung (denn von einer solchen ist bei allen beschriebenen sensibilisirenden Wirkungen der Farbstoffe die Rede gewesen) auf gefärbtes Bromsilber nicht zu erklären vermag.

Viele andere Farbstoffe aber erhöhen die Empfindlichkeit der Silber für Spectralfarben nicht, wenngleich sie selbst gewisse Lichtstrahlen absorbiren. So erhöhen z. B. Pikrinsäure, Anilinblau, Nachtblau, Pencélack, Indigotin und Purpurin die Farbenempfindlichkeit des damit gefärbten Bromsilbers nicht.

Trotzdem es durch den Zusatz von passenden Farbstoffen gelingt, die photographischen Platten für alle Farben des Spectrums von Violett bis zum Roth empfindlich zu machen (es wurde oben erwähnt, dass unter günstigen Umständen die Schichten für die sogenannten chemisch unwirksamen Strahlen empfindlicher als für Violett gemacht werden können), so ist es trotzdem nicht möglich, das Gelb von Naturobjecten mit derselben Leichtigkeit und Kürze der Exposition zu photographiren, wie das Violett. Bei Gemälden, natürlichen Blumen etc. werden die gelben und rothen Farben, auch mit „gelbempfindlichen und rothempfindlichen" Bromsilber, weitaus schlechter zum Ausdruck kommen, als die blauen und violetten. Der Grund liegt darin, dass die relative Helligkeit von Gelb einerseits und Blau andererseits nicht so bedeutend differirt (Gelb ist wohl bei den meisten Gegenständen optisch heller als Blau), dass die geringere chemische Wirksamkeit des Gelb und Roth die der blauen Farben einholt. Das Spectrumgelb ist dagegen 100 mal heller als das Spectrumblau und wirkt doch nur in sehr günstigen Fällen so stark wie Blau (vergl. I. Bd., 2. Heft, S. 101); in der Natur ist die Helligkeitsdifferenz nicht so bedeutend.

Will man bei der Aufnahme von Naturobjecten eine Wirkung von blauen Pigmenten neben gelben erzielen, so muss man das Blau durch gelbe Gläser hinreichend dämpfen (vergl. I. Bd., 1. Heft, S. 62).

IV. Physikalische Ursachen, welche das Entstehen eines entwickelungsfähigen latenten Bildes bewirken. Druck-Bilder.

Es ist bekannt, dass ausser Licht noch andere Kräfte, wie Electricität und Wärme auf photographische Platten eine unsichtbare Wirkung äussern können, welche durch die sog. photographischen Hervorrufungs-Lösungen ähnlich wie Lichtbilder sichtbar gemacht werden können (vergl. Thermographie und Electrographie im 1. Heft des I. Bandes dieses Werkes).

Ausser Licht, Wärme und Electricität kann auch blosser mechanischer Druck denselben Effect machen, d. h. es existirt eine Art entwickelungsfähiger Bilder, welche ohne chemische Veränderung der Grundsubstanz zum Vorschein gebracht werden können.

Ueber die Hauchbilder wurde schon Heft I, S. 29 abgehandelt.

Bei jenen photographischen Negativ-Processen, bei welchen das Lichtbild „physikalisch entwickelt" wird, ist es nachgewiesen, dass eine physikalische Action des Lichtes oder eine physikalische Wirkung anderer Art, z. B. mechanischer Druck, genügt, um ein entwickelungsfähiges Bild zu geben; allerdings kann derselbe Effect auch durch eine rein chemische Zersetzung (im Licht oder ohne dasselbe) erzielt werden. Oft mögen Fälle vorkommen, in welchen beide Wirkungen nebeneinander laufen.

Dagegen muss bei jenen Negativ-Processen, bei welchen das Lichtbild „chemisch entwickelt" wird, in allen bis jetzt beobachteten Fällen eine chemische Lichtwirkung vorausgegangen sein.

Die Entwickelung einer nassen Jod-Collodionplatte und dergl. beruht darauf, dass die belichteten Stellen das pulverige metallische Silber (aus $FeSO_4 + AgNO_3$) anziehen.

Diese Anziehung von Niederschlägen kann auch in Folge einer mechanischen oder physikalischen molecularen Veränderung vor sich gehen. Z. B.: Lagert sich ein entstehender Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia oder Weinstein an den Wandungen eines Becherglases insbesondere dort ab, wo man mit einem Glasstab reibt.

Wenn man eine reine Glasplatte mit dem warmen Finger berührt[51]), mit einem reinen Glasstab darauf schreibt[52]) oder stellenweise mit Flusssäure ätzt[53]), dann mit Jodcollodion überzieht, silbert und mit Eisenvitriol entwickelt, so bringt dieser ein entschiedenes Bild hervor, ohne dass Licht gewirkt hätte. Deshalb erscheinen oft allerlei Fehler (Bildspuren früherer Matrizen etc.) auf schlecht gereinigten Platten.

Carey Lea zeigte, dass Jodsilber im nassen Collodion-Verfahren durch einen mässigen Druck in solcher Weise beeinflusst wird, dass die gedrückte Stelle dann bei der physikalischen Entwickelung (Eisenvitriol und saure Silberlösung) ausgeschiedenes Silbermetall anzieht, gerade so, als ob es zuvor belichtet worden wäre[54]). Bei der Wiederholung gelangen dem Verfasser diese Versuche nicht nur beim Jodsilber, sondern auch beim Bromsilber im nassen Collodion-Verfahren und zwar nach einem ganz leichten Druck mit einem Glaskörper. Auch Aimé Girard bestätigte diese Angabe und fand, dass verschiedene Collodion-Trockenplatten (Tannin, Eiweiss) gleichfalls Druckbilder, aber schwächer, geben[55]).

Trockene Platten (Gelatine- oder Collodion-Emulsion) einem mässigen Druck ausgesetzt und mit einem chemischen Entwickler (alkalische Pyrogallussäure, Kalium-Ferrooxalat) übergossen, geben nicht ein Bild der gepressten Stelle. Während also durch schwachen mechanischen Druck auf Bromsilber (ohne Lichteinwirkung) mit physikalischer Entwickelung Bilder erhalten werden können, liefert die chemische Entwickelung keine derartige, durch schwachen mechanischen Druck erzeugte Bilder.

Ist der Druck auf trockene Bromsilbergelatine-Platten ein sehr starker, so drückt sich die Schicht etwas zusammen und an diesen Stellen wird die Empfindlichkeit etwas vermindert, weil der Entwickler nicht eindringen kann.

Einen interessanten Versuch beschrieb Warnerke[56]). Er schrieb auf eine Gelatine-Platte mit einem Elfenbeingriffel, ohne die Schicht zu zerkratzen; dann belichtete er, und nach dem Belichten schrieb er in gleicher Weise ein anderes Wort. Beim Entwickeln erschienen die vor dem Belichten geschriebenen Zeichen hell auf dunklem Grund, die nach der Belichtung geschriebenen kommen zum Theil gar nicht, zum Theil dunkler als der Grund. Daraus folgert Warnerke, dass nicht etwa durch den Druck der Entwickler verhindert ist, so rasch zu wirken, wie auf die anderen Theile; es sei also die Empfindlichkeit des Bromsilbers durch das Zusammendrücken vermindert worden. Durch Aufquellen der Schicht im Wasser wird sie aber wieder hergestellt (Abney).

51) Hardwich, Manual der photogr. Chemie. 1863. S. 50.
52) H. W. Vogel, Phot. Monatshefte. Sept. 1862.
53) Liesegang, Phot. Archiv; Phot. News. 1875. S. 546.
54) Silliman's Americ. Journ. (2.) Bd. 42, S. 198. Phot. Archiv. 1866. S. 111.
55) Phot. Archiv. 1866. S. 161.
56) Phot. Archiv. 1881. S. 120. Vergl. auch Abney, Phot. News. 1883. S. 369 und 381, welcher findet, dass stark gedrücktes Bromsilber sich gleich einem belichteten im Entwickler schwärzt.

Die Thatsache, dass eine rein mechanische Wirkung in ähnlicher Weise wie eine Lichtwirkung entwickelungsfähige Bilder erzeugen kann, führte auf die Idee, dass auch das Licht bei den photographischen Processen mit „Hervorrufung“ nur physikalisch (nicht chemisch) wirke.

Diese Theorie hatte zuerst Moser bei seinen Erklärungs-Versuchen des Daguerreotypie-Processes aufgestellt (vergl. Theorie der Daguerreotypie Heft 6, S. 63). Für den nassen Collodion-Process und andere Methoden mit „physikalischer Entwickelung“ wies insbesondere Carey Lea durch zahlreiche Versuche nach, dass das entstehende Bild entweder ansschliesslich oder zum Theil einer physikalischen Veränderung des Jodsilbers zuzuschreiben sei[57]).

Zunächst wies Carey Lea nach, dass das mit überschüssigem Jodkalium auf Papier oder Collodion hergestellte Jodsilber, sowie das durch Jodiren (mit Jodtinctur) von Silberspiegeln auf mattem Glas hergestellte reine Jodsilber (selbst nach langer Zeit) keine nachweisliche chemische Zersetzung erfährt (s. Heft 4, S. 26), aber dennoch eine physikalische Aenderung erleidet (vergl. die übereinstimmenden Angaben Heft I, S. 15 und 16). Es entsteht nämlich in einigen Secunden ein Lichtbild, welches mit Eisenvitriol und Silbernitrat-Lösung hervorgerufen werden kann, und welches beim Liegen der Platte im Finstern in 1 bis 2 Tagen verschwindet, was Lea als besondere Stütze der „physikalischen Theorie“ betrachtet[58]) und in der That bei einem rein photochemischen nicht so auffallend auftritt (vergl. S 50).

Auf reinem Jodsilber (ohne Silbernitrat-Ueberschuss, oder durch Jodiren von Silberspiegeln dargestellt) kann das latente Bild nicht mit Jodkalium zerstört werden; wohl aber auf Jodsilber, welches unter Silbernitrat belichtet worden war (Reissig[59]) — ein Beweis, dass im ersteren Fall das latente Bild blos einer Aenderung des molecularen Zustandes, im zweiten Fall einer chemischen Reduction von AgJ zu Ag_2J zuzuschreiben ist, ohne dass daneben ein entwickelungsfähiges latentes Bild entstanden wäre.

Eine Taupenot- oder Fothergill-Collodion-Trocken-Platten nach dem Belichten mit Fixirnatron fixirt und dann sofort oder mehrere Tage später bei vollem Tageslichte mit Pyro und Silber entwickelt gibt nach Young (1858[60]), Davanne und Bayard (1859[61]), Fothergill[62]), Hardwich[63]) das vollständige Bild.

Dagegen soll nach Davanne das entwickelungsfähige Bild verschwinden, wenn man es nach dem Belichten und Fixiren noch mit Salpetersäure behandelt.

Eine nasse Jod-Collodion-Platte gesilbert, in der Camera exponirt, mit Fixirnatron fixirt, dann erst mit Eisenvitriol und Silbernitrat behandelt, gibt ein deutliches Bild (Carey Lea[64]); eine nasse Collodion-Platte, gesilbert, exponirt, mit salpetersaurer Quecksilberoxyd-Lösung behandelt gibt sowohl metallisches Silber als Jodsilber ab, trotzdem gibt Eisenvitriol und Silbernitrat ein Bild (Lea).

57) Phot. Archiv. 1865. S. 271 und 289; 1866. S. 73, 107, 109, 133, 135, 157, 159, 223; 1867. S. 50.

58) Carey Lea exponirte eine Jodsilberplatte 3 Stunden dem Sonnenlichte, liess sie im Dunkeln über Nacht liegen und erhielt dann in 2 Secunden darauf ein neues Bild. „Wie kommt es,“ frägt Lea, „dass ein Theil des Jodsilbers, nachdem ihn 3stündige Belichtung unverändert gelassen, am nächsten Tage durch eine Belichtung von 2 Secunden zersetzt wird?“ (Phot. Arch. 1866. S. 159).

59) Phot. Corr. 1867. Phot. Archiv. 1867. S. 302. Hierzu muss bemerkt werden, dass nach Carey Lea (Phot. Archiv. 1866. S. 133, 135) das latente Lichtbild auf reinem Jodsilber (jodirten Glasspiegeln) durch Jodkalium, verdünnte Salpetersäure oder salpetersaure Quecksilberoxyd-Lösung gerade so zerstört wird, wie das Bild auf einer nassen Collodionplatte; aber gerade dem wiederspricht Reiniz, welcher die oben erwähnten charakteristischen Unterschiede fand.

60) Bull. de la Soc. franç. 1859. Jan. Lumière. 1859. S. 57. Helios. 1870. Bd. 1, S. 37.

61) Bulletin de la Soc. franç. 1859. Mars. Lumière. 1859. S. 57. Helios. 1870. Bd. 1, S. 37.

62) Phot. Mitth. 1869. Bd. 6, S. 177.

63) Hardwich's Manual d. photogr. Chemie. 1863. S. 41.

64) Phot. Archiv. 1866. S. 73. Monckhoven gelang das Experiment nicht (Phot. Corresp. 1866. S. 67).

Wird eine nasse Jod-Collodion-Platte exponirt und mit Eisenvitriol und Silbernitrat entwickelt, das Bild dann (vor dem Fixiren) mit salpetersaurer Quecksilberoxyd-Lösung oder Salpetersäure zerstört, so bringt derselbe Entwickler hinterher noch dasselbe Bild hervor (Carey Lea). Behandelt man ein entwickeltes und fixirtes Collodion-Negativ nacheinander mit Salpetersäure und Cyankalium[65]) oder mit Kupferchlorid und hierauf mit Fixirnatron[66]), so wird jede sichtbare Bildspur zerstört. Wird das gewaschene Häutchen aber mit Pyro und Silbernitrat übergossen, so entwickelt sich wieder das Bild.

Davanne[67]) und mit ihm viele Andere erklären Young's Experiment dadurch, dass im Lichte Silbersubjodid entsteht, welches in Fixirnatron schon löslich ist und später unter Ausscheidung von metallischem Silber zersetzt wird; das letztere bildet Attractionspunkte für das pulverige Silber des Entwicklers. Wenn aber auch die letzten Reste metallisches Silber oder Silbersubjodid durch Quecksilberoxydsalze, Cyankalium etc. zerstört sind und doch ein Bild durch Attraction sich entwickelt, so bleibt wohl keine andere Erklärung, als eine physikalische Aenderung der Collodion-Schicht durch Anlagerung und Wieder-Auflösung von Silberpulver.

Später musste Carey Lea's Theorie der Gewalt der Russel'schen Experimente mit alkalischer Entwickelung weichen. Wenn schon im nassen Collodion-Verfahren das latente Bild jedenfalls ein chemischer (sei es nun neben einem oder ohne einen secundären physikalischen) Lichteindruck ist, welcher die Anziehung des pulverigen Silbers verursacht, so ist dies um so mehr beim Emulsions-Verfahren mit chemischer Entwickelung (Eisenoxalat oder Pyrogallus) der Fall. Denn das Jod-, Brom- oder Chlorsilber, welches durch chemische Reagentien reducirt wird, muss seiner chemischen Natur nach ein Anderes sein als dasjenige, welches nicht reducirt wird. Dazu kommt die Beständigkeit des latenten Bildes in diesem Falle und die Eigenschaft desselben durch Brom, Jod, Chlor etc. zerstört zu werden, das ist durch Processe, welche einer Brom-Abspaltung entgegengesetzt wirken, während alle Mittel, welche die Abspaltung befördern, auch die Lichtempfindlichkeit erhöhen.

Dass Jodsilber mit Jodkalium-Ueberschuss gefällt auch ein chemisches latentes Lichtbild aufnehmen kann, beweist die Thatsache, dass solche Emulsion nach langer Belichtung ein Bild mit alkalischem Pyro-Entwickler gibt. Vergl. S. 11 und 34.

Ueber die Erscheinungen, welche für eine chemische Zersetzung im Lichte sprechen s. S. 10.

65) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 195; aus Brit. Journ. of Phot.

66) Smith, Moniteur de la Phot. 1879. Nr. 18. Bull. Assoc. Belge Phot. Bd. 6, S. 227.

67) Phot. Archiv 1863. S. 76. Phot. Corresp. 1866. S. 67.

DRITTES CAPITEL.

VORGÄNGE WÄHREND DER ENTWICKELUNG UND MICROSCOPISCHE MESSUNGEN AN NEGATIVEN.

I. Wirkungsweise des Entwicklers.

Die Wirkungsweise von alkalischem Pyrogallol-, Eisenoxalat-Entwickler oder anderen chemischen Entwicklern auf belichtetes Bromsilber etc, erklärt sich einfach dadurch, dass im Lichte Silbersubbromid etc. entsteht, welches leichter reducirbar ist, als das unveränderte normale Bromid. Oder man nimmt mit Schultz-Sellack an, Chlor-, Brom- und Jodsilber werden durch Licht in einen Dissociations-Zustand (Dissociations-Spannung) versetzt, in welchem sie leichter von Reductionsmitteln zersetzt werden [1]).

Schwerer ist die eigenthümliche Anziehungskraft des belichteten Jod-, Brom- und Chlorsilbers für Quecksilberdampf oder pulverig aus wässerigen Lösungen sich ausscheidendes metallisches Silber oder Quecksilber. Die Schwierigkeit bleibt dieselbe, ob man die Entstehung von Silbersubjodid oder metallischem Silber annimmt.

Der Umstand, dass metallische Striche (z. B. von Silbermetall auf Papier [2]) auch ohne Lichtwirkung mit dem Entwickler sichtbar werden, sowie das unbegrenzte Wachsen der Silberkörner unter dem Einfluss des Ent-

1) Poggend. Annal. Phys. Bd. 143, S. 439. Bericht d. Chem. Gesellsch. Berlin. 1871. S. 161 und 343. Jahrber. f. Chemie. 1871. S. 182. — Vielleicht lässt sich eine neue Theorie auf Schützenberger's Beobachtung der Veränderlichkeit der Atom-Gewichte gründen, welche er 1881 und 1883 publicirte (vergl. Chem. Centralblatt. 1882 und 1883; ferner Phot. News. 1882. S. 146, Phot. Wochenbl. 1882. S. 111). Sehr viele Oxyde, z. B. Wasser, Quecksilberoxyd, Eisenoxyd, enthalten je nach der Darstellung etwas mehr oder weniger Sauerstoff als der gewöhnlichen Formel entspricht; ähnlich verhalten sich HgO, Fe_2O_3, MnO_2 etc. Er fand, dass kaucasisches Petroleum, Anilin, Benzin etc., wenn sie über Natrium erhitzt und dann destillirt werden, bei der Elementar-Analyse mehr als 100 % Bestandtheile ergeben, wenn man selbe aus der entstandenen CO_2 und H_2O rechnet. Setzt man die Substanzen einige Stunden dem Lichte aus, so ergeben sie wieder die normalen 100 %. Wenn nun Wasser, Sauerstoff und Wasserstoff bald im Verhältniss 7,95 : 1 bald 8,15 : 1 enthält, warum sollte nicht die moleculare Sättigungs-Capacität von Bromsilber variabel sein; worin die eine Verbindung leichter reducirbar sein könnte.

2) Davanne's Beobachtung.

wicklers, führten Lermontoff[3]) auf die Vermuthung, dass hier eine galvanische Reduction des Silbers aus dem Silbernitrat vorliege. Beim Begiessen der Platte mit Eisenvitriol und Silbernitrat können sich in der That moleculare galvanische Elemente bilden, aus Theilchen von Eisenvitriol, Silbernitrat und metallischem Silber.

Lermontoff bewies, dass diese Bestandtheile ein galvanisches Element geben[4]).

Lermontoff[5]) machte ferner auf einer Glasplatte Zeichen mit Bleistift, Platin, Kupfer, Paraffin und Gummi elasticum, an anderen Stellen wurde die Platte mit Ammoniak und Jodlösung betupft oder mit dem Finger stark berührt. Die mit Metallen gemachten Zeichen waren nur als Hauchbilder sichtbar, die übrigen Zeichen waren sehr deutlich zu sehen. Die Platten wurden nun mit einer Lösung von Eisenvitriol und Silbernitrat übergossen, denen etwas Essigsäure zugesetzt war. Es traten nun die mit Metallen gemachten Zeichen sehr deutlich hervor, während die anderen unsichtbar blieben. Pyrogallol wirkte ganz wie Eisenvitriol.

Man ist daher zu dem Schlusse berechtigt, dass der Process der physikalischen Entwickelung, sowie Verstärkung photographischer Platten mit Eisenvitriol, Silbernitrat und galvanoplastischen Niederschlägen besteht, die durch moleculare Elemente hervorgebracht werden. Die Wirkung des Lichtes würde darin bestehen, dass durch dasselbe die an der Oberfläche des Negativs liegenden Theilchen der empfindlichen Schicht zu metallischen Leitern des Stromes dienen (ob Silbermetall oder vielleicht Silbersubbromid?), wenn nur die electromotorische Kraft gross genug ist, um das Silber zu reduciren.

Uebrigens tritt oft das latente Bild unter dem Einfluss des Entwicklers viel früher hervor, bevor er sich unter Ausscheidung von pulverigem Silber trübt. Monckhoven gab schon folgendes Experiment an[6]): Man mische einige Tropfen Eisenlösung und Weinsäure in etwas Silbernitrat. Diese Mischung bleibt (im Dunkeln) einige Stunden klar; wird sie aber auf Jodsilber gegossen, das dem Lichte ausgesetzt war, so entwickelt sie das Bild in wenigen Minuten.

Man beachte, dass Lermontoff's Theorie nicht mit den älteren von Poey[7]), Testelin[8]) u. A. zusammenfällt, welche letztere annahmen, dass die Molecule des Jodsilbers im Lichte electrische Polarität erlangt haben und das Silber anziehen, gerade so, wie ein leichter Körper von einer electrischen Fläche angezogen wird; welche Annahme als gänzlich unstichhaltig aufgegeben ist.

3) Journ. d. phys. Gesellsch. in St. Petersburg. IX. 1877. Beiblätter zu den Annal. d. Physik u. Chemie. 1878. S. 38.

4) Ein Trichterchen von Pergamentpapier wurde mit Silbernitrat-Lösung von 2% gefüllt und in ein Gefäss mit Eisenvitriol getaucht. Ein zum Bügel gebogener Silberstreif wurde mit dem einem Ende in die eine, mit dem andern in die zweite Flüssigkeit getaucht. Schon nach wenigen Minuten zeigten sich Silberkrystalle an dem in Silbernitrat getauchten Ende, die nach einiger Zeit zu Büscheln anwuchsen. Ein Platindraht gab dasselbe Resultat.

5) Journ. d. physik. Ges. in Petersburg IX. Heft 7. Beiblätter z. d. Annal. d. Phys. u. Chem. 1878. S. 38.

6) Phot. Archiv. 1866. S. 165.

7) Reissig, Phot. Corresp. Bd. 3, S. 68.

8) Testelin's Essai de Theorie sur la formation des images photogr. 1860. Vergl. auch das vorliegende Werk S. 65.

Bei der chemischen Entwickelung z. B. von Bromsilber-Emulsion mit Eisenoxalat scheinen galvanische Vorgänge eine secundäre Rolle zu spielen. Verfasser fand[9]), dass eine nicht belichtete Bromsilber-Gelatine-Platte in Berührung mit reinem Silberdraht unter Eisenoxalat-Entwickler nur an jenen Stellen sich schwärzt (reducirt wird), wo das Metall das Bromsilber berührt[10]).

Hierher gehört auch Abney's Experiment, welcher fand, dass die Ueberkleidung einer exponirten entwickelten Bromsilber-Gelatine-Platte mit einer Bromsilber-Collodion-Schicht und neuerliches Entwickeln (mit alkalischem Pyrogallol) das Bild kräftigt, weil sich ein gleiches Bild in der zweiten Ueberkleidung entwickelt[11]).

II. Seitliche Ausdehnung der Reduction während der Entwickelung.

Grosse Schwierigkeiten macht dem practischen Photographen das Zuwachsen zarter Linien des Negatives, wenn man sehr lange entwickelt, um ein kräftiges Negativ zu bekommen.

Es sei *a b* in Fig. 11 das Bild eines schwarzen Striches. An demselben soll keine Schwärzung des Jod- oder Bromsilbers im Entwickler eintreten. Anfangs geschieht dies auch nicht. Je länger man jedoch mit Eisenvitriol und Silbernitrat entwickelt, desto mehr tritt ein seitliches Uebergreifen der Schwärzung ein. Die Lagerung der reducirten Schichten wird durch Fig. 11 versinnbildlicht.

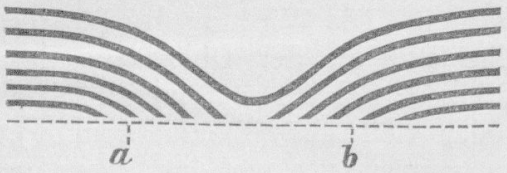

Fig. 11. Seitliche Ausdehnung der Reduction.

Aehnlich geht es auch bei der alkalischen Entwickelung.

Microscopische Versuche des Verfassers[12]) zeigten, dass beim andauernden Entwickeln einer Bromsilber-Emulsions-Platte mit Eisenoxalat oder alkalischem Pyrogallol die Silber-Reduction sich nach allen Seiten ausdehnt,

9) Eder's Theorie und Praxis der Photographie mit Bromsilber-Gelatine. 1883. S. 73; aus Sitzungsber. der kais. Acad. der Wissensch. in Wien. 1880.

10) Ziehen wir aus diesem eigenthümlichen Verhalten der Bromsilber-Emulsionen (besonders mit Gelatine) bei der Entwicklung die Consequenzen für die Praxis, so ergibt sich:

1. Die Möglichkeit, dass die Bildstellen aus metallischem Silber sich während einer andauernden Entwickelung electrolytisch nicht nur nach abwärts, sondern auch seitlich ausbreiten und deshalb z. B. schwarze Striche auf weissem Grunde nach langem Entwickeln verschmälert erscheinen (auf diese Möglichkeit hat schon Abney hingewiesen). Diese Frage hat Verfasser weiter untersucht, und durch genaue microscopische Messungen entschieden.

2. Müssen unterexponirte Bilder, bei welchen während der Hervorrufung zwischen dem Herauskommen der hellsten Lichter und der dunklen Schatten lange Zeit verstreicht, sehr hart und überkräftig werden. Die zuerst entwickelten Lichter wachsen nämlich zu einer übermässigen Intensität an, bevor die Schatten nur die geringste Kraft bekommen. Diese Erscheinung kann man thatsächlich sehr häufig beobachten. Es verhalten sich aber hierin nicht alle Emulsionen gleich. Eine Beimengung von schwer reducirbaren Silbersalzen (wie Jodsilber, nicht gereiftes Bromsilber) hemmt das kräftige Durchwachsen des Bildes. Zusatz von leicht reducirbarem Chlorsilber befördert es, ebenso Ammoniakdigestion der Emulsion.

11) Philos. Magaz. (5.) Bd. 3, S. 46. Jahrber. Chemie. 1877. S. 1246.

12) Phot. Corresp. 1880. S. 30. Eder's Theorie und Praxis der Photographie mit Bromsilbergelatine. 1883. S. 69. — Vergl. auch Note 10 S. 24 des vorliegenden Werkes.

allerdings geschieht dies in geringem Masse; Verfasser beobachtete nach 30 Minuten langem (!) Entwickeln bei einer schleierfreien Platte die Verbreitung eines Striches um 0,008 bis 0,01 mm. Viel ungünstiger gestaltete sich die Sache, wenn beim andauernden Entwickeln sich ein Schleier über die ganze Oberfläche legt. Es zeigt sich unter dem Microscop, dass der Schleier in unmittelbarer Nähe eines aus reducirtem metallischen Silber bestehenden Striches dichter ist, als in weiterer Entfernung. Die seitliche Ausdehnung der Reduction erscheint dann stärker, nämlich 0,02 bis 0,03 mm.

Inwiefern sog. Lichthöfe das Zusammenwachsen feiner Linien verursachen können s. S. 55 und 64.

III. Verziehung der photographischen Schicht und diesbezügliche microscopische Messungen.

Die photographische Schicht zeigt häufig nach dem Trocknen mehr oder weniger starke Verziehungen. Da dies eine Verzerrung des Bildes zur Folge hat, welche bei Präcisionsarbeiten z. B. in der messenden Astronomie sehr störend sein können, so darf man dieselbe nicht übersehen.

Frei von unregelmässigen Verzerrungen ist nur die Daguerreotypie. Bei allen Processen, bei welchen Collodion, Gelatine etc. auf Glas aufgetragen wird, wurden Verziehungen beobachtet, welche mit der Art der Präparation wechseln. Am stärksten treten sie bei photographischen Papieren auf, worüber beim positiven Copir-Verfahren in einem späteren Capitel Erwähnung geschieht.

Man kann zwei Arten der Verziehung unterscheiden: 1. Verziehung in proportionaler Weise; 2. Verziehung in nicht proportionaler oder local veränderlicher Weise. Erstere verändert die vom Licht eingezeichnete Dimension ihrer Ausdehnung proportional, die kleinere weniger, die grössere mehr, kann aber in einfacher Weise unschädlich gemacht werden, z. B. indem man ein Gitter im Focus mitphotographirt und die Reduction des vergrösserten photographischen Bildes auf dieses mit dem thatsächlichen Vergrösserungsfactor ausführt. Die zweite Art Verziehung dagegen, welche local und unregelmässig auftritt, bildet den eigentlich schädlichen Theil, da dieser nicht eliminirt werden kann (Weineck[13]).

Erfahrungen über eine Fälschung des Bildes durch Veränderungen in der photographischen Schicht musste zunächst Rutherfurd bei der Ausmessung seiner zahlreichen Sternphotographien gewinnen; dieselben zeigten aber eine so grosse Uebereinstimmung, dass sich Rutherfurd gegen die Existenz einer grösseren schädlichen Aenderung in der Collodionhaut erklärt, besonders wenn die nackte Glasfläche der Platte vor dem Collodioniren mit einem Albuminüberzug versehen wird.

Anders sind die Erfahrungen von Paschen, welche derselbe bei seinen Vorversuchen zum Venusvorübergang 1874 gesammelt und in Nr. 1884 der astronomischen Nachrichten veröffentlicht hat. Er stellte seine Messungen auf Platten an, welche nach dem gewöhnlichen nassen Verfahren theils auf albuminirter, theils auf nicht albuminirter Glasfläche gefertigt waren. In welchem Zustand sie gemessen wurden, ob feucht oder trocken, kalt oder warm lackirt, ist nicht näher bekannt. Bei albuminirten nassen Platten fand er Contractionen von $^1/_{523}$, $^1/_{618}$, $^1/_{1856}$, bei einer nicht albuminirten $^1/_{2123}$, im letzten Falle aber Indicien für eine ungleichmässige Zusammenziehung der photographischen Schicht.

Die verhältnissmässig grossen Werthe, welche Paschen für die Verziehung fand, veranlassten Rutherfurd zu einer neuen Untersuchung dieser Frage. Seine einfache Methode erscheint besonders geeignet, dieselbe zu lösen. Sie besteht darin, dass die nasse Platte unmittelbar nach der Exposition, d. i. in feuchtem Zustande auf den Messtisch gebracht und gemessen, ferner nach dem Antrocknen

13) Weineck's „Die Photographie in der messenden Astronomie". 1879. Phot. Corresp. 1880. S. 179.

der Schicht nochmals gemessen wird. Rutherfurd untersuchte auf diese Weise durchweg albuminirte nasse Platten, darunter einige, auf welchen das noch feuchte Collodion in der Mitte, bei anderen am Rande der Platte weggewischt worden, um eine Schrumpfung der Schicht nach aussen, respective innen zu begünstigen. Das Collodion war dasselbe, welches er sonst bei seinen Sternphotographien verwendete. Auf diese Weise ergab sich als mittlere Verziehung $^1/_{54706}$, während der Maximalbetrag $^1/_{10107}$ war. Diese Werthe sind bedeutend kleiner als die von Paschen und so verschwindend, dass diese Fehlerquelle selbst bei sehr scharfen Messungen nicht in Betracht kommt.

Weiter beschäftigten sich H. C. Vogel und O. Lohse bei ihren Untersuchungen „über die Verwendbarkeit der Collodionphotographie zur Beobachtung des Venusüberganges 1874 nebst Vorschlägen über die Einrichtung einiger diesem Zwecke dienenden Apparate“ mit der Frage der Verziehung der photographischen Schicht. Sie benützten ein Collodion, das erfahrungsgemäss wenig fest an der Platte haftete, womit also ein Maximum von Verziehung zu erwarten war. Das Resultat war eine Zusammenziehung von $^1/_{5000}$ für die Längeneinheit; aus anderen Messungen ergab sich $^1/_{3333}$ und in einem Falle, in dem die Collodionhaut bei der Entwickelung zahlreiche Erhebungen in Form von kleinen Blasen zeigte, nur eine Verziehung von $^1/_{10857}$.

Endlich hat noch H. W. Vogel[14]) bezügliche Untersuchungen angestellt, und zwar mit verschiedenen Collodionsorten und verschieden präparirten Platten.

Um die feineren Verzeichnungen erkennen zu können verfuhr H. W. Vogel auf folgende Weise:

Auf einer Glasplatte von etwa 100 cm Länge wird mit dem Diamant ein Netz von rechtwinklig sich kreuzenden Linien geritzt und diese mit Zahlen bezeichnet. Unter dieser Netzplatte wird die darauf zu prüfende Collodionhaut direct belichtet (nach Dazwischenlegen von zwei feinen Papierstreifen). Nach der Entwickelung (nasses Badverfahren) wurden die Platten verglichen und die Striche der Collodionhaut mit den Originalstrichen microscopisch verglichen. Die Berechnung ist leicht, denn fallen z. B. die Striche an dem einen Rande zusammen und sind die am gegenüberliegenden Rande 90 mm weiter davon befindlichen um $^1/_{50}$ mm getrennt, so ist die Zusammenziehung $= \frac{1}{50} : 90 = \frac{1}{4500}$.

Dicke und zähe Collodien gaben ganz auffallendes Verziehen. Am besten waren Mann's und Schering's Collodionwolle. Am geringsten ist die Verziehung bei Untergüssen von Kautschuk und Eiweiss. Auffallend stark aber ist sie wenn die Collodionhaut sich vom Glasrand ablöst oder Wasser zwischen Collodionhaut und Glas dringt. — Schering's Wolle ($1^1/_2$ % in jodirtem Collodion) war die stabilste; Mann's Wolle zeigte nur an dem dunkleren Theil der Schicht eine Verziehung von $^1/_{2250}$ bis $^1/_{4500}$.

Schering's Collodion ist aber dünner als solches mit Mann'scher. Als mit Mann'schem Collodion, das 1,2 % Wolle enthielt, gearbeitet wurde, haftete die Schicht besser und die Verziehung auf der dickeren Seite war kleiner als $^1/_{6000}$.

Daraus ergibt sich, dass bei dünneren Collodien die Verziehung geringer ist als bei dicken. Auch Celloïdincollodion, das stärker war als $1^1/_2$ %, gab Schichten von deutlicher Contraction; an der dickeren Seite von $^1/_{4500}$.

Unter diesen Umständen ist es nicht verwunderlich, dass die Fothergillplatten, die Weineck und H. C. Vogel geprüft haben, keine sonderlichen Verziehungen zeigten, denn diese sind mit einem sehr dünnen Collodion, welches in 100 gr 0,9 Collodionwolle enthält, angefertigt.

Ein Kautschuküberguss statt Rand (1 Theil in 100 Chloroform und 900 Benzin) gibt Schichten ohne jede Verziehung. Deshalb ist dieser Ueberguss wichtig.

Bromsilberplatten mit Mann'scher Wolle mit Kautschukrand und sehr lange sauer entwickelt, während dem die Haut sich vom Rand ablöste, zog sich bis $^1/_{300}$ zusammen. Diese starke Contraction tritt auch beim nassen Verfahren, bei langer Behandlung mit saurer Verstärkung ein.

Alkalische Entwickelung bewirkte keine Contraction; die Schicht bleibt fest. Dagegen gummirte Bromsilberplatten nach Wortley hoben sich beim alkalischen Entwickeln ab und zogen sich stark zusammen. Die alkalische Entwickelung ist also sehr gut brauchbar, nur müssen Gummiüberzüge etc. bei Seite gelassen werden[15]).

14) Phot. Mitth. 1874. Bd. 11, S. 38. Phot. Corresp. Bd. 11, S. 93.
15) Phot. Mitth. 1875. II, S. 38. Phot. Corresp. II, S. 93.

Auch Dr. Weineck hat nach Abschluss seiner Ausmessung der Expeditionsphotographien versucht, einen Beitrag zur Entscheidung der Frage zu liefern, ob die photographische Schicht sich bemerkenswerth verziehe oder nicht. Obgleich er die ungünstigen Verhältnisse für Stabilität der Schicht wählte, gelangte er doch zu folgendem Resultat: Locale Verziehungen von $^1/_{40000}$ konnten nicht gefunden werden. Die photographische Schicht trocknet also völlig senkrecht an. Selbst durch warmes Lackiren gehen nur kleine Veränderungen vor sich.

Als zweite Fehlerquelle war die Verziehung durch den optischen Apparat zu erwähnen (vergl. Bd. I, S. 282).

Verfasser untersuchte die Stabilität von Bromsilber-Gelatine auf Glasplatten, theils ohne Vorpräparation, theils mit Chromalaun-Gelatine-Unterguss.

Die Schichten sassen bei allen Platten und nach sämmtlichen Operationen am Glase ganz fest und zeigten nicht die Neigung sich abzulösen.

Als die Copie des mittelst des Diamanten geritzten Netzes an verschiedenen Punkten mit dem Originalnetz verglichen wurde, zeigte sich bei sämmtlichen Platten keinerlei Ausdehnung, Zusammenziehung oder Verzerrung. Die Genauigkeit der Messungen war eine derartige, dass noch ein Verziehen der Schicht um $^1/_{6000}$ bemerkt worden wäre.

Daraus geht hervor, dass eine gute Gelatine-Emulsion, welche fest am Glase haftet, präcise Negative gibt und dass das Gelatineverfahren auch zu Präcisionsarbeiten geeignet ist.

Abney beobachtete dagegen bei Gelatine-Platten eine grössere Verziehung als bei Collodion-Platten. Bei letzteren fand er nämlich eine Verziehung von 2 bis 3 pro mille, ersteren 10 pro mille. Bei Gelatine-Platten fand er die Linien mehr oder weniger wellig, nicht gerade, wahrscheinlich wegen ungleichmässigen Trocknens. Daher hält er Collodion-Platten besser für Präcisions-Arbeiten[16]).

IV. Feinheit des Kornes bei verschiedenen Entwickelungs-Processen.

Ein photographisches Negativ, mag es wie immer hervorgerufen sein, erscheint im Microscop aus zahlreichen Körnchen gebildet[17]). Fig. 12 zeigt die microscopische Vergrösserung einer solchen mittelst Entwickelung hergestellten Photographie.

Bei alkalisch (Pyro und Ammoniak) oder mit Eisenoxalat hervorgerufenen Negativen ist das Korn des fixirten Silberbildes ungefähr so gross, wie das Korn des Brom-, Chlorsilbers etc. war. Grobkörnige Emulsionen geben grobe Negative und umgekehrt.

Die Emulsions-Negative zeigen ein Korn, welches verschieden gross, je nach der Herstellung der Emulsion ist[18]). Das feinste Korn erhält man, wenn das Bromsilber bei Gegenwart von viel Leim und in grosser Verdünnung gefällt wird. Die Partikelchen besitzen dann, nach den Messungen des Verfassers einen mittleren Durchmesser von 0,0008 bis 0,0015 mm. Beim mehrtägigen Digeriren in der Wärme oder beim Sieden wird meistens das Korn auf 0,003 bis 0,004 mm vergrössert. Die Emulsion gibt dann immer noch tadellos feine Negative. Häufig wird das Korn, in Folge allzu langer Digestion oder Sieden mit zu wenig Leim, zu grob (0,035 bis 0,01 mm) und dann lassen die Negative schon ein unerwünschtes und beim Copiren mitunter störendes Korn erkennen (Eder).

Feine Collodion-Emulsionen geben ein Korn, zarter als die besten nassen Collodionplatten; in schlechten, grobkörnigen aber kann ein sandiges Bromsilber (von 0·003 bis 0·01 mm und mehr) vorkommen (Eder).

Den Vorgang beim Silbern und Entwickeln einer nassen Collodionplatte studirte Lermontoff genau. In einer trockenen Schicht von jodirtem oder

16) Yearbook on Phot. for 1883. Phot. Mittheil. Bd. 19, S. 311.
17) Nach Stein, Das Licht im Dienste der Wissenschaft. 1877. S. 58.
18) Zuerst mitgetheilt: Eder, Phot. Corr. 1880, S. 30.

bromirtem Collodion erblickt man unter dem Microscop bei 300—500maliger Vergrösserung krystallinische, durchsichtige Körnerchen von Jod- und Bromsalzen in regelmässiger Lagerung. Nach dem Eintauchen der Platte in ein Silberbad werden die Körner grösser, wobei sie sich in ein Silbersalz verwandeln; die Entfernung der Mittelpunkte scheint sich aber nicht zu ändern. Jedes einzelne Körnchen scheint sich in ein entsprechendes Haloidsalz des Silbers zu verwandeln. Begiesst man die Platte mit Entwickler (Eisenvitriol), so werden die Körner rasch undurchsichtig, wie bei der Erscheinung der Krystallisation unter dem Microscop. Bei lang anhaltender Berührung mit dem Entwickler wachsen die Körner bis zu gegenseitiger Berührung, wodurch die Platte schwach spiegelnd wird[19]). Ueber galvanische Processe hierbei s. S. 23.

Beim nassen Collodion-Verfahren und allen ähnlichen, bei welchem mittelst Eisenvitriol oder Pyro und Silbernitrat entwickelt wird, hängt es nicht nur von der Dauer der Entwicklung, sondern auch von der Concentration des Entwicklers ab, ob das Bild grob- oder feinkörnig ist.

Dies zeigten Rottier und Waldack[20]).

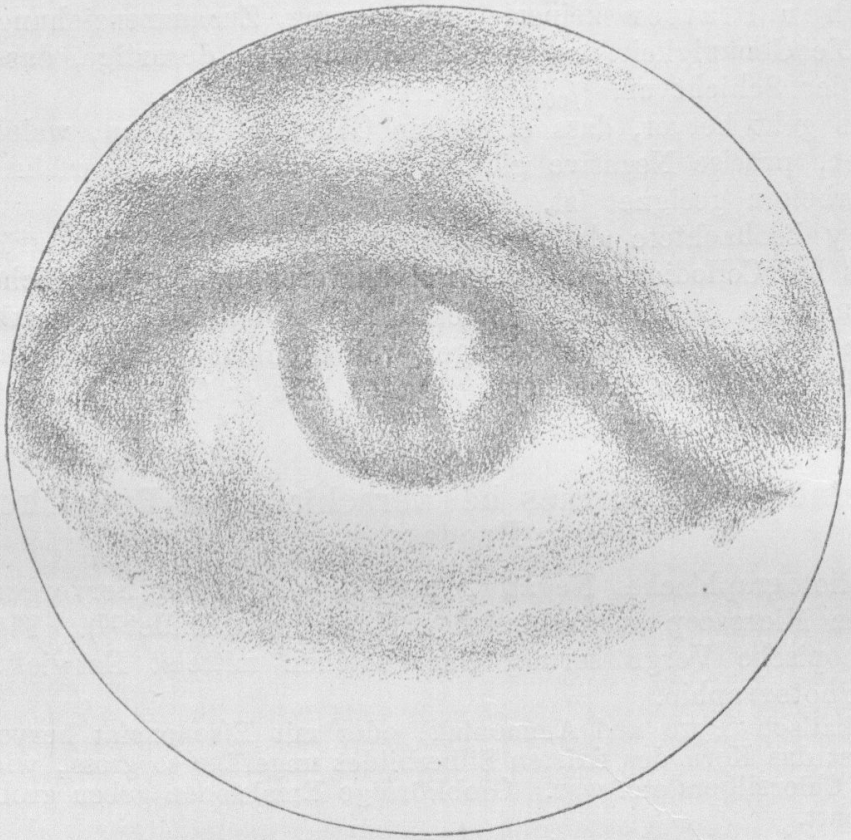

Fig. 12. Photographische Silber-Partikeln.

Wird eine nasse Collodionplatte mit einer 8proc. Eisenvitriol-Lösung entwickelt, so ist die mittlere Grösse nach Rottier und Waldack 0,002 mm. Fig. 13 zeigt die Silberpartikeln einer solchen fixirten Platte bei 800facher linearer Vergrösserung. Fig. 14 ist das Bild einer ähnlichen Platte, welche aber mit $^1/_2$proc. Eisenvitriol entwickelt wird; die Partikeln waren unmessbar.

Verfasser fand in gewöhnlichen Collodion-Negativen (nach dem nassen Verfahren mit 10proc. Silberbad und 5proc. Eisenvitriol hergestellt) unter dem Microscope Silber-Partikeln von 0,0008 bis 0,0016 mm; im Durchschnitt zumeist von 0,001 mm Durchmesser. In doppelt lange mit Entwickler behandelten Negativen waren hauptsächlich Körner von 0,003 mm vorhanden. Negative mit 2proc. Eisenvitriol entwickelt zeigten Körner von 0,0012 mm.

19) Journ. d. phys. Ges. in St. Petersburg. IX, 1877. Beiblätter z. d. Annal. d. Physik u. Chem. 1878, II, 38.

20) Bull. de l'Association Belge de Photogr. 1878, Bd. I, S. 131. Phot. Archiv 1875.

Wenn die fixirten Negative durch Behandlung mit Eisenvitriol und Silbernitrat verstärkt werden, so wachsen nach den Messungen des Verfassers die Dimensionen auf das 2 bis 3fache; die Körner sahen dann mehr zackig aus.

Schleierige Collodion-Negative zeigen nach Girard zerstreute Silberkörner sogar von 0,02 mm Durchmesser[21]).

Mit freiem Auge erkennt man keinen Unterschied bezüglich der Textur und des Kornes der Collodion-Negative, wenn sie mit Eisenvitriol, Pyrogallussäure oder Gallussäure hervorgerufen worden sind. Vergrössert man aber diese Bilder mittelst der laterna magica, so erkennt man, dass die mit Eisenvitriol entwickelten Bilder körniger sind, als jene, welche man mit Pyrogallussäure hervorgerufen hat und das Gallussäure eine noch feinere Textur gebe[22]).

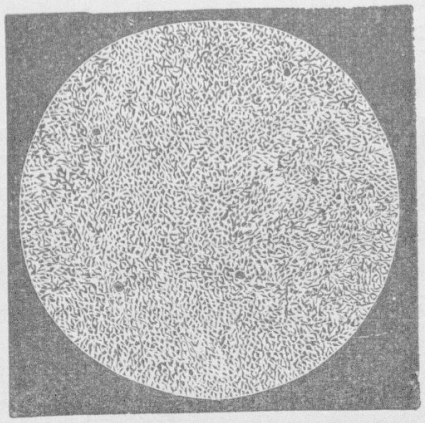

Fig. 13.

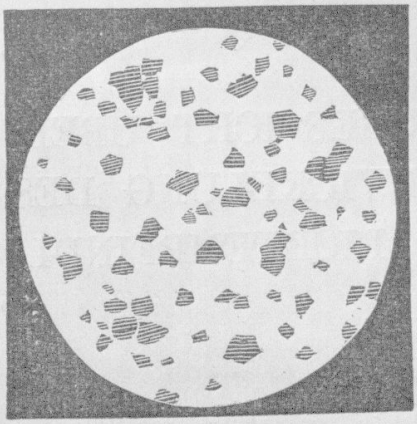

Fig. 14.

Fein- und grobkörnige Silber-Niederschläge.

Gewisse alkalisch entwickelte Bad-Collodion-Trockenplatten (z. B. Taupenot-Platten) geben eine überraschende Feinheit des Kornes, welches Verf. aus diesem Grunde nicht messen konnte. Dieselben Platten, sauer (mit Silbernitrat und Eisenvitriol) entwickelt, geben viel grössere Silber-Partikelchen.

Interessant ist die Einwirkung des Silber-Verstärkers (Silbernitrat und Eisenvitriol oder Pyrogallol) auf alkalisch entwickelte Trockenplatten. Es werden alle, auch die nicht belichteten Stellen mit Silber-Partikeln bedeckt. Die Zahl derselben wächst mit der Zeit der Entwicklung und ausserdem vergrössert sich jedes Theilchen immermehr, so dass es den 2 bis 3fachen Durchmesser annimmt. Also wird das ganze Negativ vergröbert.

V. Anzahl der Silberpartikeln in Negativen.

Ueber die Anzahl der in Negativen vorfindlichen Silber-Partikeln gibt Verfasser folgende Anhaltspunkte: An jenen Stellen, welche auf Albuminpapier noch als feine Halbschatten copiren, kommen nach den Messungen des Verfassers approximativ 300 bis 400 Körnchen pro 1 qmm; das Minimum in den zartesten Schatten beträgt 150 bis 200 Körnchen. Etwa 100 Körnchen pro qmm copiren nicht mehr, falls das Negativ ein unverstärktes Collodionbild (rasches Verfahren) ist. Die schwärzesten Stellen des Negativs sind im Microscop ganz undurchsichtig und lösen sich nur bei starkem Licht und bedeutender Vergrösserung (etwa 800fach) auf. Sie mögen 1000 bis 2000 Partikeln pro 1 qmm enthalten.

21) Phot. News. 1877, S. 34; Phot. Mitth. Bd. 13, S. 226.

22) Diese Thatsachen ergaben sich aus einer Discussion zwischen Higley, Bockelt und Dawson in der photogr. Gesellschaft North London 1864 (Horn's Photogr. Journ. Bd. 23, S. 47).

VIERTES CAPITEL.

ÜBERSICHT ÜBER DIE METHODEN ZU DER ENTWICKELUNG DES BILDES UND DIE RELATIVE LICHTEMPFINDLICHKEIT VERSCHIEDENER PROCESSE.

Die Entwickelung des Bildes wird erst nach der Exposition vorgenommen, obschon beide Processe auch zugleich vorgenommen werden können, wie dies z. B. bei Talbot's Calotyp-Process geschah[1]). Nachstehend folgen die wichtigsten Arten von Entwickelungs-Methoden:

I. Physikalische Entwickelung mit Dämpfen.

Metallische Silber-Platten mit Jod, Brom, Chlor oder Gemischen dieser Substanzen geräuchert (sowie Papier mit AgJ imprägnirt) geben ein latentes Bild, welches sich mit Quecksilber-Dämpfen (s. Daguerreotypie) oder Wasserdämpfen [Moser, ferner Becquerel[2]) s. Heft I, S. 30] entwickeln lässt. Vergl. S. 76.

Kupferplatten, nach Art von Daguerreotyp-Platten jodirt, bromirt oder chlorirt, gestatten das Entwickeln des latenten Bildes [Kratoch-

1) Eine nasse Collodionplatte im Silberbad sensibilisirt und dann mit Entwickler übergossen, hierauf exponirt, zeigt beim Herausnehmen aus der Cassette ein sichtbares Bild. Es findet hier die Entscheidung des latenten Bildes und seine Entwickelung gleichzeitig statt. (Liesegang, Phot Archiv. 1864. S. 495, übergoss die gesilberte Platte z. B. mit 1 Th. Pyrogallol, 250 ccm Wasser und 10 gr Eisessig, oder Eisenvitriol-, Tannin- oder gallussaure Blei-Lösung. Ferner Carey Lea, Phot. Archiv. 1865. S. 274.) — Bad-Collodion-Trockenplatten, welche als „Präservativ" Gallussäure etc. enthalten, zeigen unmittelbar nach der Exposition schon ein schwaches Bild. Bromsilber-Collodion-Platten mit ammoniakalischer Hydrochinon-Lösung übergossen und exponirt gibt schon während der Exposition ein Bild (mit Pyro gelingt der Versuch nicht so gut). (Eder.)

2) Becquerel fand gelegentlich seiner Untersuchungen über die Photographie in natürlichen Farben auf chlorirten Silberplatten, dass sich der Wasserdampf (Hauch) auf einer kurze Zeit dem Sonnenspectrum ausgesetzten Platte condensirt. Die Condensation erfolgt insbesondere von *G* und *H* bis weit in's Ultraviolett, wo der Lichteindruck kaum mehr sichtbar ist (Annal. Chem. et Phys. 1849—1855; auch Zenker's Photochromie. 1868. S. 25).

willa 1841[3]), Talbot im selben Jahre[4]), Wells[5]) (s. Heft I dieses Werkes S. 17)].

Nach Talbot gibt eine Kupferplatte, welche mit Jod, Brom oder Gemischen dieser untereinander oder mit Chlor geräuchert ist, ein Lichtbild, welches durch Schwefelwasserstoff-Dämpfe (ohne Quecksilber) entwickelt werden kann[6]).

[Weitere Angaben s. dieses Heft S. 8; ferner in einem späteren Capitel über „Heliogravure", sowie über „Photographie ohne Silbersalze"].

II. Physikalische Entwickelung mit Flüssigkeiten.

Physikalisch und mit anderen Worten durch „Anziehung" (s. S. 8) entwickeln sich Jodsilber, Bromsilber und Chlorsilber mit: Silbernitrat gemischt mit Gallussäure [Talbot 1840[7]), Hunt[8])], Eisenvitriol, salpetersaures Eisenoxydul [Hunt 1844[9])], Pyrogallol [zuerst von Liebig[10]) sowie von Regnault 1851 kräftiger als Gallussäure erkannt[11])], schwefelsaurem Uranoxydul [Monchoven 1861[12])], Oxyphensäure [Styphninsäure Wagner[13])], milchsaurem [Gaudin[14])], sowie essigsaurem Eisenoxydul, Pyrocatechin [Eder und Tóth], Kaffee-Absud[15]), angesäuerten Haematoxylin [Carey Lea[16]), Tabersky[17]), Haugk[18])]. — Zusatz von essigsaurem Kalk [Laborde[19])], -Ammoniak [Laborde[20])] oder -Bleioxyd, sowie salpetersaurem Bleioxyd[21]) zur Gallussäure beschleunigt die Entwickelung, die von salpeter-

3) Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 82, S. 149.
4) Abridgement of Secification relating to Photography. 1861. S. 4.
5) Abridgements of specific. relating to Phot. II, S. 21.
6) Talbot nahm 1841 auf diese Erfindung ein Patent in England (Abridgements of Specifications relating to Photography. 1861. I, S. 4). S. auch Halleur's Die Kunst der Photographie. 1853. S. 46, welcher noch hinzufügt, dass Eisen, Stahl, Messing und Neusilber unter Umständen Bilder wie Silber und Kupfer geben. Salmon und Garnier setzten eine polirte Messingplatte Joddämpfen aus, exponirten unter einem Diapositiv 10 Minuten bis 2 Stunden im Schatten und rieben mit Baumwolle ein, welche mit Quecksilberkügelchen imprägnirt war. Das Quecksilber haftet an allen vom Licht getroffenen Stellen. Darauffolgendes Einschwärzen mit fetter Farbe bewirkt, dass diese nur an den von Quecksilber freien Stellen haftet; die fette Schwärze wurde durch Aufstäuben von Harzpulver verstärkt. Hierauf wurde mit Silbernitrat und Salpetersäure geätzt. (Cosmos. 1855. S. 347. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 136, S. 208.)
7) Philos. Magazin. 1841. Juli. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 81, S. 356 und 360; Bd. 93, S. 46 und 158.
8) Hunt's Researches on light.
9) Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 93, S. 158; Bd. 95, S. 141.
10) Nach Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 123, S. 158 soll Liebig vor Regnault auf die Anwendung von Pyrogallol zum Entwickeln aufmerksam gemacht haben.
11) Martin's Handbuch der Photographie. 1852. S. 293. La lumière. 1851. Bd. 1, S. 3. Regnault wendete Pyrogallol 1 : 1000 an.
12) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. Bd. 3, S. 173. Humphrey's Journ. Bd. 13 S. 97.
13) Cosmos. 1859. Bd. 2, S. 214.
14) La lumière. 1851. S. 169. Horn's Phot. Journ. 1855. Bd. 21, S. 35.
15) Brew, Bull. Soc. franç. 1872. S. 277; aus Brit. Journ.
16) Brit. Journ. of Phot. 1860. S. 336. Phot. News. 1871. S. 358.
17) Phot. Archiv. 1870. S. 46.
18) Licht. Bd. 2, S. 348.
19) Comptes rendus. März 1851.
20) La lumière. 1851. S. 13, 35 und 39.
21) Martin's Handbuch d. Phot. 1852. S. 273.

saurem Zinkoxyd, Essigsäure und anderen Säuren verzögert sie. Diese Processe erfolgen, wenn AgJ, AgBr oder AgCl blos auf Papier [Talbot 1840], oder mittelst Eiweiss, Stärke, Gelatine [Niepce 1847, Poitevin 1850], ammoniakalischem Caseïn[22]), Collodion auf Glas etc. aufgetragen sind.

Nicht nur Jodsilber gestattet bei der Calotypie die Entwickelung des latenten Bildes mit Gallussäure und Silbernitrat, sondern auch Mischungen desselben mit Fluor-, Cyan-, Chlor-, Bromsilber, kohlensaurem, phosphorsaurem oder essigsaurem Silberoxyd, obwohl alle Gemische nach Le Gray[23]) schlechter als Jodsilber allein sind.

Von anderen Silberverbindungen, welche mit Gallussäure und Silbernitrat behandelt ein entwickelungsfähiges Bild geben, sind zu erwähnen:

Silbernitrat auf Papier gibt nach 2 Minuten Exposition in der Camera ein sehr schwaches Bild, — Chlorsilber in derselben Zeit ein gutes und kräftiges, — Bromsilber (1 Minute) ein sehr schönes, — weinsaures Silber (8 Minuten) fast keines, — oxalsaures Silber (10 Minuten) ein sehr schwaches, — phosphorsaures und kohlensaures Silber (5 Minuten) ein ziemlich gutes Bild. Auch benzoësaures Silber gibt hübsche Bilder, dagegen verändern sich Cyan- und Ferrocyansilber gar nicht (Hunt[24]).

Die vorhingenannten Silbersalze, sowie essigsaures und citronensaures Silber (Hunt[25]), welche mit Gallussäure ein Entwickelungs-Bild geben, thun dies auch mit Eisenvitriol.

Silberalbuminat (durch Baden einer albuminirten Glasplatte in Silbernitrat hergestellt) entwickelt mit Pyrogallol ein Bild[26]), was bei gewissen Eiweiss-Trockenprocessen zu statten kommt.

Jodbromsilber (in Collodion) unter Fluorsilber-, chlorsaurer und überchlorsaurer Silberoxyd-Lösung exponirt und mit Eisenvitriol entwickelt gibt ein Bild, aber nicht so gut, wie unter Silbernitrat (Wolfram[27]). Ein Silbernitrat-Bad mit Cyansilber gesättigt verhält sich gleich dem gewöhnlichen mit Jodsilber gesättigten des nassen Verfahrens[28]).

Das latente Lichtbild kann nicht nur durch einen pulverigen Silberniederschlag, welcher sich in statu nascendi aus wässerigen Lösungen abscheidet, entwickelt werden, sondern auch durch Quecksilber unter analogen Verhältnissen. — Eine Jodsilber-Badplatte wurde belichtet, dann von dem anhängenden Silberbad abgewaschen und mit einer Lösnng von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Pyrogallol übergossen. Es entstand ein Bild mit allen Details (Lea).

Gold- und Palladium-Niederschläge entwickelten kein Bild (Carey Lea[29]).

22) Snelling's Dictionary Phot. 1854. S. 118.
23) La lumière. 1851. Bd. 1, S. 13.
24) Hunt, Researches on Light. 1844.
25) Technologiste. 1875. S. 164. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 95, S. 141.
26) Monckhoven, Phot Archiv. 1863. S. 82.
27) Wolfram, Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 32. Phot. News. 1879. S. 362.
28) Schnauss, Phot. Archiv. 1865. S. 29.
29) Phot. Mitth. 1865. 2, 74 und 80. Phot. Archiv. 1865. S. 289; aus Brit. Journ. of Phot. — Der saure Quecksilber-Entwickler kann bei nassen Platten bis jetzt nicht den Silber-Entwickler ersetzen, die Thatsache hat nur theoretisches Interesse.

Zinnsalz, Wasserstoff bringen auf einer gewaschenen Jodbromsilberplatte, im Silberbad erzeugt und dann gewaschen, kein Bild zur Entwickelung (Carey Lea[30]).

Cyansilber, Rhodansilber, oxalsaures Silber in Collodion lässt nach Schultz-Sellack keine Spur photographischer Entwickelung mit Eisenvitriol und Silbernitrat wahrnehmen[31]). Rohcollodion mit essigsaurem Natron versetzt im Silberbad sensibilisirt, gibt mit dem erwähnten Entwickler ein gutes Bild (Schnauss[32]).

Quecksilberjodür durch Eintauchen von Jodsalz-Collodion (auf Glas) in salpetersaure Quecksilberoxydul-Lösung erzeugt, nimmt durch Belichtung ein latentes Bild an, welches sich mit Pyrogallol und Silbernitrat entwickeln lässt. Quecksilberbromür ist dabei ohne Wirkung (Schnauss[33]).

Bei der sauren (physikalischen) Entwickelung mit Pyrogallol, Gallussäure, Eisenvitriol und dergleichen, wirken Säuren (Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure etc.), saure Salze (Zinksulfat oder -nitrat etc.), gewisse organische Substanzen (Zucker, Gelatine etc.) als Verzögerer. Beschleunigend wirken neutrale essigsaure Salze (essigsaures Ammoniak, Natron etc.); ferner Erhöhung der Temperatur und Concentration.

Substanzen, welche Silbernitrat zu rasch reduciren, bewirken Schleier.

III. Chemische Entwickelung.

Bromsilber gibt mit folgenden chemischen Entwicklern ein entwickelungsfähiges Bild: neutraler Pyrogallol-Lösung [Mudd, Simpson[34]); es entsteht wohl nur bei Gegenwart von Spuren Silbernitrat ein deutliches Bild. Eder], viel besser geht die Entwickelung vor sich in: Pyrogallol, Ammoniak, Aetzkali, Kalksacharat[35]), Natrium- oder Ammoniumcarbonat[36]) etc.; ferner in Pyrogallol- gemischt mit hydroschwefligsaurem Natron[37]), mit unterphosphorigsauren Salzen[38]), mit metaphosphorsaurem Natron[39]), oder mit arsenigsaurem Kali[40]);

30) Phot. Mitth. 1865. Bd. 2, S. 86.
31) Phot. Mitth. 1871. Bd. 7, S. 303.
32) Phot. Archiv. 1866. Bd. 7, S. 5.
33) Phot. Archiv. 1875. S. 13.
34) Mudd, oder eigentlich sein Präparateur Wardley, fanden zuerst, dass man Jodbrom-Albumin-Trockenplatten, durch blosse neutrale Pyrogalluslösung ohne Silberzusatz entwickeln könne, was Simpson 1861 bestätigte und publicirte (Phot. News. November 1861).
35) S. Geschichtliches in Heft I, S. 7. Ferner in den betreffenden Capiteln über „Bromsilber-Gelatine“ und „Bromsilber-Collodion“.
36) Davanne, Phot. Corresp. Bd. 13, S. 239.
37) Von Samman 1877 für Bromsilber-Collodion (auch -Gelatine) empfohlen (Phot. Corresp. 1877. S. 221. Brit. Journ. of Phot. 1877. S. 17); später auch von Berkeley (Yearbook of Phot. 1881. S. 125), Bascher (Brit. Journ. of Phot. 1880. S. 493).
38) Dies Gemisch wurde zuerst von Carey Lea 1877 (Brit. Journ. Phot. S. 292) versucht; es wirkt nach Abney sehr gut auf Bromsilber-Gelatine (Phot. News. 1882. S. 142).
39) Wirkt fast so gut wie Pyro und Aetzkali (Carey Lea a. a. O.) auf Jod-Brom-Chlorsilber.
40) Wirkt gut auf Jod-Brom-Chlorsilber (Carey Lea a. a. O.).

hervorragend gut wirkt (ausser Pyro und Ammoniak) ein Gemisch von Pyrogallol und Aetzkali[41]) oder ameisensaurem Kali[42]).

Ausserdem sind chemische Entwickler für Bromsilber folgende mit Alkalien versetzte Lösungen: Gallussäure[43]), Tannin[44]), Resorcin[45]), Hydrochinon[46]), Pyrocatechin[47]) (wirkt sehr kräftig), Hämatoxylin[48]); sodann für sich allein: hydroschwefligsaures Natron (Eder[49]), alkalische Zinnsalz-Lösung (Eder).

Die chemischen Entwickler wirken bei grösserer Concentration und erhöhter Temperatur energischer. Beim Pyrogallol-Entwickler ist insbesondere die Quantität des zugesetzten Alkalis massgebend[50]).

Bei der chemischen Entwickelung mit alkalischem Pyrogallol, Hydrochinon, Gallus-Entwickler wirken als Verzögerer: lösliche Bromide, Chloride, Jodide, citronensaures, weinsaures, salpetersaures, phosphorsaures Kali oder Ammoniak, Kupfersalze und andere Salze, sowie gelbes Blutlaugensalz, Zucker, Gelatine, Eiweiss, Tannin und andere Substanzen (Ausführlicheres s. Emulsions-Verfahren). Beim Eisenoxalat-Entwickler gilt so ziemlich dasselbe, dazu kommt noch, dass Jodtinctur und viel freie Säure gleichfalls verzögernd wirkt, sowie insbesondere Eisenoxydsalze; unterschwefligsaures Natron dagegen ist ein Beschleuniger.

Jodsilber mit überschüssigem Jodkalium bereitet, dann belichtet ist durchaus nicht unempfindlich, wie man lange glaubte (vergl. S. 11 und 21). Es gestattet sowohl die physikalische Entwickelung (mit Eisenvitriol und Silbernitrat), als auch die chemische Entwickelung mit oxalsaurem Eisenoxydulkali oder mit alkalischem Pyrogallol (als Jodsilber-Gelatine). Das beweist das Stattfinden einer chemischen Reduction (nicht blos einer physikalischen Veränderung) des Jodsilbers. Jedoch ist es viel unempfindlicher als Bromsilber mit denselben chemischen Entwicklern und gibt dünnere Bilder.

Jodsilber ist durch chemische Reductionsmittel viel schwerer zu reduciren als Bromsilber und dieses wieder weniger leicht als Chlorsilber. Des-

41) Wirkt nach Lea kräftiger als Pyro und Ammoniak (Brit. Journ. Phot. 1877. S. 292), was Verfasser bestätigt fand (Phot. Corresp. 1879. S. 101 u. ff.). Lea benutzt eine Lösung von 1:100, wovon einige Tropfen zur Pyrogallol-Lösung kommen.

42) Lea (a. a. O), welcher diese Angabe zuerst machte (1877), setzte 2 bis 40 Tropfen ameisensaurer Kali-Lösung (1:100) zu 30 ccm Pyrogallol-Lösung (1:100).

43) Wirkt schwächer als Pyrogallol; Gemische von Pyrogallol und Gallussäure stehen an Wirksamkeit in der Mitte zwischen beiden.

44) Sehr schwach wirkend.

45) Wie voriges (Eder und Tóth, Phot. Corresp. 1880. S. 191).

46) Abney 1880 (Phot. News. 1880. Bd. 24, S. 345); Eders's Theorie und Praxis der Phot. mit Bromsilber-Gelatine. 1883. S. 154. Hydrochinon und Ammoniak wirkt so gut wie Pyrogallol und Ammoniak.

47) Werden 100 ccm Pyrocatechin einer 5proc. Lösung mit 10 bis 12 Tropfen Ammoniak versetzt, so kann man Bromsilber-Gelatine fast so gut wie mit Pyrogallus entwickeln (Eder und Tóth, Phot. Corresp. 1880. Bd. 17, S. 191).

48) Hämatoxylin (Blauholzextract) und Ammoniak gibt auf Bromsilber-Gelatine ein sehr schwaches Bild (Elsden, Phot. News. 1883. S. 117).

49) Durch Digeriren von gelöstem Natriumbisulfit mit Zinkstaub hergestellt. Man muss Bromsilber-Gelatine für diesen Entwickler etwas länger belichten, als für Eisenoxalat.

50) Die Sauerstoff-Absorption ist z. B. am stärksten bei einer Lösung von 0,25 gr Pyrogallol in 10 ccm Kalilauge von 1,050 spec. Gew. am besten; grössere oder kleinere Concentration der Kalilauge vermindert dieselbe (Weyl, Annal. Chem. u. Pharm. 1880. S. 205 u. 255. Ber. deutsch. chem. Ges. 1881. S. 2659).

halb bedient man sich auch in der Photographie mit Chlorsilber-Emulsion schwächerer Reducirer als Entwickler als mit Bromsilber; sonst erfolgt sehr leicht allgemeine Schwärzung.

Im Allgemeinen wird Chlorsilber durch reducirende Agentien viel rascher zu Metall reducirt als Bromsilber[51]).

Für belichtetes Chlorsilber sind nach Eder und Pizzighelli[52]) nur schwächere Reductionsmittel geeignet; im Folgenden sind selbe in der Reihenfolge ihrer Brauchbarkeit angeführt:

Ammoniumferrocitrat bei Gegenwart von freier Citronensäure, verdünnte Hydrochinonlösung und Ammoniumsesquicarbonat[53]), Hämatoxylin und Ammoniumsesquicarbonat, neutrales Pyrogallol ($^1/_2$ — 1 Perc.), Pyrogallol und Natriumcarbonat, Gallussäure und Ammoniak, ammoniakalische Kupferoxydul- oder Chlorür-Lösung (Eder und Tóth).

Ein, wenn auch nur schwaches und unregelmässiges, Entwickelungsvermögen besitzen ferner noch: Tannin und Ammoniak, Brenzcatechin und Ammoniumcarbonat, Resorcin und Ammoniumcarbonat, Glucose und Aetzkali, Natriumferrocitrat, Ferroacetat, Ferrosuccinat, Ammoniumferrotartrat.

Gar kein Entwickelungsvermögen besitzen: Angesäuertes Pyrogallol, reines Tannin, Brenzcatechin, Resorcin, Hämatoxylin, Gallussäure, Morphinacetat, Eisenvitriol und viele andere unorganische Eisensalze etc.

Brom-Jod-Chlorsilber auf Papier[54]) gibt nach Carey Lea[55]) ein mit folgenden Substanzen entwickelungsfähiges Bild:

I. Entwickelung mit Glycosiden.

Die Eigenschaft, latente Bilder zu entwickeln, zeigt sich bei den Glycosiden in höherem Masse, als bei irgend einer anderen Klasse von Körpern, die Lea versucht habe. Es ist deshalb ziemlich merkwürdig, dass dieses Vermögen nicht in irgend einem Falle den erwarteten Nutzen herbeiführt. Die charakteristische Eigenschaft der Glycoside besteht darin, dass sie unter dem Einflusse von Wärme und von verdünnten Mineralsäuren in Glycose und einen neuen Körper umgesetzt werden und oft gleichzeitig bei einer Temperatur, die weit unter 100° C. liegt, eine schwarze, kohlenartige Substanz ausscheiden. Weiter unten wird ersichtlich, dass die Glycose nur eine sehr schwache entwickelnde Kraft besitzt, so dass das Vorhandensein dieses Entwickelungsvermögens bei vielen Glycosiden in keiner Beziehung steht zu der entsprechenden Glycosereaction.

Aesculin (eine Abkochung der frischen Rosskastanienrinde), in Verbindung mit schwacher Kalilösung auf das latente Bild gebracht, entwickelt recht gut.

Daphnin[56]) gab ein ziemlich kräftiges Bild. Wenn ein alkoholischer Auszug von Mezereumrinde mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft wird, entsteht Daphnetin (in kleiner Menge); dieses zeigt in Verbindung mit Kali ein stärkeres Entwicklungsvermögen als das Daphnin.

51) Eder, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. II. Abth. Bd. LXXXI, S. 679.

52) S. Chlorsilber-Gelatine-Emulsion.

53) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien. II. Abth. Bd. 83, Jänner 1881. Phot. Corresp. 1881. Ferner Eder und Pizzighelli's Photogr. mit Chlorsilber-Gelatine. 1882.

54) Das Papier wurde zuerst mit einer Lösung von 8 Th. Bromkalium, 2 Th. Jodkalium und $1^1/_3$ Th. Chlorammonium in 30 ccm Wasser getränkt, dann auf einem Silberbad gesilbert und gewaschen.

55) Brit. Journ. of Phot. 1877. S. 292 und 304.

56) Daphnin ($C_{31}H_{38}O_{19}$) zerfällt unter Einwirkung von Säuren oder Emulsin in Zucker und Daphnetin ($C_{19}H_{14}O_9$). Wahrscheinlich hat Carey Lea auch hier nur den wässerigen oder alkoholischen Auszug der Seidelbastrinde angewendet, in welchem auch ein Harz enthalten ist.

Quercitrin (Flavin des Handels[57]) besteht hauptsächlich aus Quercetin und scheint ein geringes Entwicklungsvermögen zu besitzen; wenn es aber durch ganz kurze Zeit mit sehr verdünnter wässeriger Kalilösung und Zinkfeilspänen gekocht wird, so erlangt es einige Wirksamkeit, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Quercitrin. Auch eine Abkochung von weisser Eichenrinde, die viel Quercitrin enthält, gab ein ziemlich gutes Bild.

Solanin und Thujin entwickelten in Verbindung mit verdünntem Kali schwach. Phlorizin, Glycyrrhizin und Colocynthin waren jedoch unter gleichen Verhältnissen unwirksam.

II. Entwickelung mit Zuckerarten.

In den meisten Fällen wird bei allen organischen Substanzen das Entwicklungsvermögen am besten ausgenützt durch die Anwendung von Kali; die Zuckerarten machen hiervon keine Ausnahme.

Rohrzucker und Glycose sind beinahe ohne Wirkung.

Milchzucker giebt ein helles Bild auf dunklem Grund. Er scheint den Grund zu verschleiern und das Bild zu metallisiren. Die Entwickelungsfähigkeit ist durchaus nicht gross. — Glycocin ist ohne Wirkung[58]).

Ganz anders wirkt Manna; mit verdünntem Kali bringt sie ein kräftiges rothes Bild heraus. Die Wirkung der Manna kann im Vergleiche mit den oben erwähnten Zuckerarten als zehn- bis zwanzigfach, ja vielleicht noch höher angeschlagen werden[59]). Diese merkwürdige Verschiedenheit so verwandter Substanzen, wie die Zuckerarten, führt zu der Erwägung, dass Mannit einer anderen Abtheilung angehört als die übrigen oben erwähnten Substanzen, umsomehr, als er nicht ein Kohlenhydrat ist, sondern mehr Wasserstoff enthält, als nothwendig ist, um mit dem Sauerstoff Wasser zu bilden. Das Vorhandensein eines Ueberschusses an einem so wirksamen reducirenden Körper, wie der Wasserstoff, schien zur Ausdehnung des Versuches zu berechtigen und zur Erprobung der Wirkung eines anderen Zuckers, welcher derselben Klasse angehört, wie der Mannit, nämlich zur Prüfung des Quercits. Aber der Quercit zeigte unter genau denselben Verhältnissen kein Entwickelungsvermögen[60]). Demnach musste der Gedanke verworfen werden. — Unter allen Substanzen, die geprüft wurden, gab die Manna das rotheste Bild. In vielfacher Beziehung ist deren Wirkung bemerkenswerth.

III. Entwickelung mit Eisensalzen.

Ferrosulfat (Eisenvitriol) ist für sich allein ist unwirksam. Während Eisenvitriol auf trockenem Bromsilber bei Abwesenheit von Silbernitrat gar kein Bild gibt, erhält das Eisen in Verbindung mit organischen Säuren nach Carey Lea die Eigenschaft, das latente Bild in Abwesenheit eines löslichen Silbersalzes anzugreifen und zu reduciren und so ein sichtbares Bild zu erzeugen. — Verschiedene Säuren wirken sehr verschieden.

Ferrolactat (milchsaures Eisenoxydul, erhalten durch Auflösen von Ferrohydroxyd [Eisenoxydulhydrat] in wässeriger Milchsäure) verursacht eine gute und kräftige Entwickelung.

Ferrosalicylat (salicylsaures Eisenoxydul, in ähnlicher Weise hergestellt) gab ähnliche Resultate.[61])

Ferrosuccinat (bernsteinsaures Eisenoxydul) entwickelt auch sehr gut. Am besten bereitet man eine schwach saure Auflösung von Bernsteinsäure in Am-

57) Quercitrin ($C_{33}H_{30}O_{17}$) scheidet sich unrein als Flavin beim Erkalten einer Abkochung von Quercitrinrinde aus.

58) Glycocin ist ein Zersetzungsprodukt von Gelatine und Schwefelsäure.

59) Carey Lea dürfte wohl hier nur die callabrische Manna im Auge haben, die aus 60—80% Mannit, Traubenzucker und einer Silbersalze leicht reducirenden Substanz besteht. Vielleicht dürfte die besondere Wirkung mehr der letzteren als dem Mannit zuzuschreiben sein?

60) Diese geringere Wirkung dürfte wohl auch ihre Begründung darin finden, dass Mannit alkalische Kupferoxydlösung reducirt, Quercit jedoch derselben widersteht. Quercit (Eichelzucker) wird durch Fällen des wässerigen Auszuges der Eicheln mit Kalk, Vergähren des Filtrates mit Hefe und Verdampfen in harten, leicht löslichen und weissen Krystallen erhalten.

61) Wirkt auf Bromsilber-Gelatine schwach (Eder).

moniak und setzt dann Ferrosulfat so lange hinzu, als damit nicht ein Niederschlag entsteht.[62])

Ferro-Citrat, Tartrat und Formiat (citronensaures, weinsaures und ameisensaures Eisenoxydul) geben auch Bilder, wirken aber viel schwächer als die drei vorerwähnten Salze.[63])

Kalium-Ferro-Oxalat (oxalsaures Eisenoxydul-Kali) ist das wirksamste der von Lea versuchten Ferrosalze. Lösungen von Eisenvitriol und Weinsäure, welche mit überschüssigem Kali, Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak alkalisch gemacht wurden, haben nach Lea keine entwickelnde Kraft. Wohl aber geben nach Versuchen von Eder und Tóth Gemisch von Eisenvitriol und citronensaurem Ammoniak und überschüssigem phosphorsaurem Natron und Aetzammon oder kohlensaurem Ammoniak, sowie Eisenvitriol und oxalsaurem Kali und citronensaurem Ammoniak und Ammoniak-Entwickler für Bromsilber, wenn auch unvollkommen.

Eine ganze Reihe von Eisenentwicklern für Bromsilbergelatine gab Carey Lea[64]) an: 1. Gemische von oxalsaurem Kali mit schwefligsaurem Natron und Eisenvitriol (Oxalat-Sulfit-Entwickler[65]); 2. von oxalsaurem Kali und Eisenvitriol mit Borax (Oxalat-Borat-Entwickler; 3. eine Lösung von phosphorsaurem Eisenoxydul in oxalsaurem Ammoniak; 4. ein Gemisch von Eisenvitriol und Brechweinstein (gibt ein Bild von goldbrauner Farbe); 5. Gemisch von Boraxweinstein und Eisenvitriol; 6. Gemisch von weinsaurem Ammoniak, Borax und Eisenvitriol.

Von allen diesen Entwicklern hat keiner Vorzüge vor dem Oxalat-Entwickler Die unter 1., 2., 3. angeführten kommen ihm nahe, alle anderen stehen weit hinter ihm.

Unterphosphorige Säure mit Eisenfeile gesättigt, gibt ein Salz, welches nicht entwickelt; aber eine in der Wärme gemischte Lösung von Eisenvitriol und unterphosphorigsaurem Natron entwickelt rasch ein Bild. Die kalt gemischten Lösungen besitzen kein Entwicklungsvermögen, wohl aber erhalten sie dasselbe, wenn sie zum Kochen erhitzt werden und dann wieder erkalten. Dieser Entwickler zeigt nicht die geringste Neigung zur Schleierbildung. Er braucht aber leider eine lange Exposition und gibt in den Schatten mangelhafte Details (Carey Lea).

Der Effekt der verschiedenen Entwickler auf Farbe und Charakter des Bildes ist oft sehr merkwürdig. Enthält die Bromsilber-Emulsion Jodsilber, so bekommt das mit Oxalat entwickelte Bild eine olivenschwarze Farbe; mit in weinsaurem Ammoniak gelöstem Ferrophosphat entwickelt, wird das Bild ziegelroth. Ein Gemisch von Eisenvitriol und neutralem weinsauren Natron ohne Bromkalium entwickelt auf Jodbromsilber-Emulsion ein rothbraunes Bild, nach Zusatz von etwas Bromkalium aber ein olivenschwarzes.

Von diesem Entwickler findet nur Anwendung: oxalsaures Eisenoxydul-Kali (Kalium-Ferro-Oxalat) d. i. eine Lösung von oxalsaurem Eisenoxydul in oxalsaurem Kali, sowie eine ebensolche in oxalsaurem Ammoniak oder Natron (Eder[66]) oder in citronensaurem Kali (nach Abney[67]). — Weitere Details s. Cap. Bomsilber-Emulsion Bd. I, Heft 4.

IV. Entwickelung durch Säuren.

Mehrere organische Säuren, mit Alkalien zur schwach basischen Reaktion übersättigt, wurden von Lea[68]) auf ein latentes Bild von Chlor-Brom-Jodsilber mit

62) Wurde von Barlineth für Bromsilber-Gelatine empfohlen (Brit. Journ. of Photogr. Bd. 17, S. 280 und 292; auch Phot. Mitth.); besitzt jedoch geringe Wirksamkeit (Eder).

63) Dasselbe fand Verfasser für citronensaures Eisenoxydul-Ammoniak.

64) Br. Journ. of Phot. 1880, Bd. 17, S. 280 und 292; auch Phot. Mitth. 1880. — Daselbst finden sich genaue Recepte zu allen diesen Entwickler-Arten.

65) 30 g Kaliumoxalat, 4 g schwefligsaures Natron, 190 ccm Wasser, 10 g Eisenvitriol.

66) Eders Theorie und Praxis der Photogr. mit Bromsilber-Gelatine. 1863. S. 130.

67) Phot. News 1881, S. 483; s. ferner Eder's Theorie und Praxis der Photogr. mit Bromsilber-Gelatine, 1863, sowie das betreffende Kapitel in diesem Werke.

68) Was Carey Lea unter Cevadinsäure verstanden wissen will, erscheint nicht recht klar. Cevadin, auch Hordein wurde von Proust eine Substanz genannt, die beim Erwärmen der Gerstenstärke mit säurehaltigem Wasser in ge-

schwachem Erfolg zur Anwendung gebracht. — Cevadinsäure gab eine ziemlich erträgliche Entwickelung. Als ein Beispiel für den Umstand, den ich früher erwähnt habe, dass die reduzirende Wirkung gegen Silberhaloide nicht immer nothwendig das Entwickelungsvermögen für das latente Bild in sich schliesst, mag erwähnt werden, dass Phenol, Glycerin- und Gentiansäure, welche ein bedeutendes Reduktionsvermögen besitzen, durchaus nicht als Entwickler wirken.

Oelsäure gab ein lichteres Bild als der Grund. Santonin-, Sinapin-, Gummi-, Apfel-, Hippur- und andere organische Säuren erwiesen sich jede als beinahe oder gänzlich wirkungslos.

Vanadige Säure, welche als Kaliumvanadit, durch Kaliüberschuss stark alkalisch gemacht, verwendet wurde, blieb ohne Wirkung.

V. Entwickelung durch Harze.

Nahezu verwandt den Säuren waren die Harze, welche zumeist sich als mit Alkalien verbindungsfähig erwiesen. In Gegenwart eines Kaliüberschusses zeigten sie im Allgemeinen ein ausgesprocheneres Entwickelungsvermögen als die in dieser Richtung besonders hervorragenden Säuren. Darunter zeichnet sich das Guajac-Harz besonders aus. In schwacher Kalilauge gelöst, gibt es ein entschiedenes und kräftiges Bild, das kaum dem durch Pyrogallol erzeugten nachsteht. Tolubalsam und Colophonium oder gewöhnliches Harz zeigen beide mit Kali ein beträchtliches Entwickelungsvermögen, das jedoch entschieden geringer ist als das des Guajac-Harzes. Podophyllinharz entwickelte kräftig.

VI. Entwickelung durch ätherische Oele.

Die ätherischen Oele theilen mit den Harzen die Auflöslichkeit in Kalilauge und geben dann Flüssigkeiten, die mehr oder weniger entwickelnd wirken. Unter den von Lea untersuchten schien das Nelkenöl[69]) das wirksamste zu sein. Dessen Lösung in Kalilauge wirkt, stark mit Wasser verdünnt, allmählich auf das Bild, welches regelmässig und ohne Schleier hervortritt, so dass man die Entwicklungsflüssigkeit durch längere Zeit mit dem Papier in Berührung lassen kann, wodurch das Bild stetig an Kraft gewinnt. — Das grüne Oel der römischen Kamille zeigt beinahe gleiche Eigenschaften, wie das Nelkenöl, jedoch weit schwächer. — Das Pfefferminzöl wirkt nicht unähnlich der Oelsäure. Es scheint das Bild metallisch zu machen, indem es jene Stellen dunkel färbt, auf welche das Licht nicht eingewirkt hat und in dieser Weise ein gelbliches oder goldfarbiges Bild auf einem dunklen Grunde erzeugt.

VII. Entwickelung durch Basen.

Einige organische Basen wurden versucht, jedoch mit so geringem Erfolg, dass es Lea nicht der Mühe werth schien, die Untersuchung in dieser Richtung weiter fortzusetzen. — Codein fand Lea, erhöht, als Präservativ über eine Trockenplatte gegossen, wesentlich ihre Empfindlichkeit, zeigt sich jedoch völlig wirkungslos, wenn es mit Kalilösung auf ein latentes Bild gebracht wird. — Daturin gibt nur ein schwaches Bild.

VIII. Entwickelung durch Kupferoxydul-Ammoniak.

Die ammoniakalische Lösung von Kupferoxydul[70]) wird am besten erhalten, indem man ein Quantum Kupferdrehspäne in eine Flasche bringt, welche mit einem

ringer Menge ungelöst zurückbleibt und welche sich beim Keimen der Gerste in Stärke verwandeln soll.

69) Das Nelkenöl wurde wegen seiner reduzirenden Wirkung bereits von Drayton zum Belegen der Spiegel mit Silber benützt. (Dingler polyt. Journ. Bd. 113, pag. 214.)

70) Die reducirende Wirkung des Kupferoxyduls in ammoniakalischer Auflösung gegenüber den Silberverbindungen, insbesondere jedoch dem Chlorsilber wurde im Jahre 1863 von E. Millon & A. Commaille ausführlich besprochen und damals nicht nur zur Silberbestimmung, sondern selbst zur Gewinnung des Silbers im Grossen empfohlen. (S. Comptes rendus LVI, pag. 309, Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie II, pag. 212 und 213.)

gut eingeschliffenen Glasstoppel versehen ist. Etwas schwarzes Kupferoxyd oder Kupferhydroxyd wird hierauf zugesetzt und die Flasche mit stärkstem Ammoniak angefüllt. Der Zusatz einer kleinen Menge Kupfersalz befördert die Einwirkung. Zu diesem Zwecke kann Kupfersulfat (blauer Vitriol) verwendet werden in der Menge von 1 Drachme (3,8879 g) auf 2 oder 3 Unzen (62,2069—93,3104 g) flüssiges Ammoniak. Die Flasche wird durch eine Woche wiederholt tüchtig geschüttelt, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos wird, worauf sie für den Gebrauch geeignet ist. Die Kupferdrehspäne haben das Kupferoxyd zu Kupferoxydul reduzirt. — Diese Flüssigkeit in der Menge von zehn Tropfen auf 1 Unze Wasser (28,8966 ccm) verwendet, bildet einen kräfttigen Entwickler für empfindliches und exponirtes Papier. Sie bietet ein grosses Interesse, indem sie der einzige vollkommen unorganische Entwickler ist, der ein latentes Bild sichtbar macht bei völliger Abwesenheit eines löslichen Silbersalzes. Die Wirksamkeit wird, wie zu erwarten ist, wesentlich durch die Gegenwart gewisser organischer Substanzen gesteigert. Die organischen Säuren, soweit sie versucht worden, bringen diese Wirkung hervor. Letztere werden am zweckmässigsten nur in solcher Menge zugesetzt, dass sie einen Theil des Ammoniaks ungesättigt lassen und dass demnach die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt. — Milch- und Ameisensäure können als die Muster dieser organischen Säuren betrachtet werden. Beide erhöhen die Wirksamkeit der ammoniakalischen Lösung; unter denselben wirkt Ameisensäure kräftiger. Viele der Subsanzen, welche mit Aetzkali verwendet, das latente Bild entwickeln, wirken in ähnlicher Weise, wenn sie mit Kupferoxydul-Ammoniak zur Anwendung kommen. Unter diesen mögen erwähnt werden: Guajac, Gallus-Gerbsäure und Manna.

Wird die Ameisensäure mit Kupferoxydul-Ammoniak verwendet und ist hierbei das Ammoniak im Ueberschuss, so können wir gegen Ende der Entwickelung eine frische Portion von Ameisensäure hinzugeben, welche hinreicht, um die Flüssigkeit sauer zu machen, und hierauf etwas Silbernitrat, so dass eine sekundäre Entwickelung hervorgebracht wird. Lea hat auf diese Weise ein sehr kräftiges Bild erhalten. Dies scheint eine Eigenschaft zu sein, welche bisher nicht erkannt wurde und die erwarten lässt, dass die Ameisensäure mit Vortheil als ein Wiederentwickler benützt werden kann. — Die Wirkungsweise der Lösung von Kupferoxydul-Ammoniak ist jedoch verschieden von der des Ammoniaks allein, da das Kupfer einen deutlich erkennbaren Einfluss übt und bedeutend die Kraft erhöht. Sensibilisirtes Papier, welches so lange exponirt wurde, dass die gewöhnliche alkalische Entwickelung leicht erfolgt, gibt durchaus kein Bild, wenn es mit reinem Ammoniak behandelt wird. Bei der Behandlung mit Kupferoxydul-Ammoniak wird das Bild leicht und rasch entwickelt. — Werden organische Substanzen zugesetzt, so wird die Farbe des hervorgerufenen Bildes dadurch bedeutend beeinflusst. Mit Ameisensäure wurde ein rein schwarzes Bild erhalten und mit Guajac ein nahezu schwarzes. Manna, Tannin, Pyrogallol und Milchsäure geben jedes für sich ein warmes Braun. Kaffee gab einen herrlichen lichten Ton.

IX. Entwickelung mit verschiedenen anderen Substanzen.

Jede vegetabilische Substanz, welche eine reduzirende Wirkung ausübt (und deren Zahl ist sehr gross), liefert möglicherweise einen Entwickler. Folgemässig wirkt manches organische Präservativ, wenn es angewendet und auf der Platte belassen wird, in gewissen Fällen mit Aetzkali in der Weise, dass eine Entwickelung stattfindet. Daher können bisweilen empfindliche Schichten eine scheinbare Entwickelung erfahren, wenn sie nur mit Aetzkali behandelt werden. Es ist gewiss, dass die Wirksamkeit der organischen Substanz bisweilen durch langes Waschen nicht gänzlich aufgehoben wird. Lea hat also nach sehr langem Waschen auf gewissen Schichten sich blos durch Aetzkali ein vollkommen sichtbares Bild entwickeln sehen, hinreichend kräftig, um dem Fixirungsmittel zu widerstehen. Bei Versuchen über neue Entwickelungsmethoden muss man sich diese Thatsache stets gegenwärtig halten, indem sonst manchen Substanzen, die vollkommen wirkungslos sind, ein Entwickelungsvermögen zugeschrieben wird. Ammoniak hat ein viel geringeres Vermögen, diese Wirkung hervorzubringen und im Allgemeinen gibt es viele Substanzen, die unter der Einwirkung von Aetzkali entwickelnd wirken, während sie es in Gegenwart von Ammoniak nicht thun.

Nachfolgend werden die Reaktionen verschiedener vegetabilischer Substanzen angegeben. Bei Untersuchung ihrer Wirkungsweise wurde der Absud durch einige

Augenblicke mit sehr verdünnter Kalilauge gekocht und hierauf stark verdünnt auf das sensibilisirte und exponirte Papier gegossen.

Arecanuss, Aloë, Berberisrinde, Gelbholz und die Blätter der Bärentraube zeigten ein bedeutendes Entwickelungsvermögen.

Gnadenkraut, Ipecacuanha, Pimentnuss hatten eine wohl ausgesprochene, aber geringere Wirkung als die früher genannten Substanzen. — Die folgenden Stoffe zeigten eine geringe oder gar keine Wirkung, nämlich: Lackmus, Safflor, Rutin, Bryonia, Stefanskörner, Zeitlose, Curcuma, Brechnuss, Caffein und Berberin.

Aceton mit einem Proberöhrchen, mit einigen Tropfen verdünnter Kalilauge erwärmt und dann mit der zehn- bis zwanzigfachen Menge Wasser verdünnt, bringt ein kräftiges Bild von eigenthümlich purpurfarbem Ton hervor. Die Wirkung ist hinreichend lebhaft, um die Möglichkeit einer zukünftigen Anwendung vermuthen zu lassen. — Aldehyd hingegen, das nach seinen Eigenschaften ein bedeutendes Entwickleungsvermögen erwarten liess, liefert in derselben Weise, wie das Aceton angewendet, kein Resultat.

X. Pyrogallol und verschiedene Silbersalze.

Carey Lea[71]) untersuchte 1877 folgende Silbersalze auf ihre Entwickelungsfähigkeit: Lösliche Salze von solchen Säuren, welche mit Silber unlösliche oder schwerlösliche Niederschläge liefern, wurden ausgewählt und damit sehr reines Papier getränkt. Nach dem Trocknen wurden die Papiere auf einer Lösung von 1 Th. Silbernitrat in 24 Th. Wasser schwimmen gelassen, die auf 1 Unze (30 Cub.-Cent.) einen Tropfen Salpetersäure von der Dichte = 1,28 enthielt. Der Silberüberschuss wurde hierauf ausgewaschen. Ein Theil der Papiere wurde gleich getrocknet, der andere eine Minute lang in eine Tanninlösung getaucht und wieder gewaschen. Die auf diese Art an der Oberfläche des Papiers gebildeten Salze wurden starkem zerstreuten Licht in einigen Fällen durch zwölf, in anderen durch sieben Sekunden ausgesetzt. Dann wurden sie der Einwirkung von verdünnter Pyrogallollösung, die mit etwas kohlensaurem Ammon und Bromkalium versetzt war, unterzogen; letzteres dient zur Abschwächung der lebhaften Wirkung der anderen Bestandtheile. — Citronensaures und weinsaures Silber gaben sehr schwache Bilder. Ersteres war zu unregelmässiger Reduktion sehr geneigt, das zweite nicht. — Silberplatincyanid gab ein kräftiges Bild, kräftiger als alle übrigen versuchten Substanzen, nur minder kräftig als das zum Vergleich benützte Bromsilber. — Schleimsaures Silber gab ein sehr schwaches Bild und war zu unregelmässiger Reduktion sehr geneigt. — Pyrophosphorsaures Silber verhielt sich in gleicher Weise. — Arsenigsaures Silber gab ein ziemlich kräftiges Bild, das dem mit Silberplatincyanid erhaltenen zunächst kam, klar und frei war von unregelmässiger Reduktion. — Schwefelcyansilber lieferte ein äusserst schwaches Bild mit sehr unregelmässiger Reduktion. — Weinsaures Antimonoxydsilber gab ein schwaches Bild ohne unregelmässiger Reduktion. — Knallsaures Silber zeigte ein schwächeres Bild als das vorige, das aber dennoch klar war. — Salpetrigsaures Silber wirkte ähnlich wie das vorige. — Hippursaures Silber gab ein äusserst schwaches Bild mit sehr unregelmässiger Reduction. — Nachstehende Salze zeigten unter den oben erwähnten Bedingungen keine Spur eines entwickelungsfähigen Bildes: Salicylsaures, valeriansaures, bernsteinsaures, schwefeligsaures, harzsaures, phosphorsaures, metaphosphorsaures, wolframsaures Silber, Ferrocyansilber, Nitroprussidsilber, chromsaures, kohlensaures, oxalsaures Silber. Wohl zu beachten ist, dass die Versuche auf die Erzeugung eines latenten Bildes beschränkt wurden, das durch Pyrogallol und Ammoniak entwickelungsfähig wird, dass daher die erwähnte Unempfindlichkeit als eine solche bei kurzer Belichtung und unter den angeführten Umständen betrachtet werden darf, verglichen mit der hohen Empfindlichkeit des Brom-, Jod- und Chlorsilbers bei einer verhältnissmässig kürzeren Exposition. — Was die Wirkung des Tannins betrifft, welches mit jedem der früher erwähnten Salze besonders versucht wurde, so ist wohl zu bemerken, dass nicht eine der geprüften Substanzen, welche ohne Tannin sich unempfindlich zeigte, durch das letztere

71) Phot. Corresp. 1877. S. 206. Nach Amer. Journ. of Science and Arts durch Brit. Journ. of Phot.

empfindlicher wurde. Es schien zweifelhaft, ob das Tannin in einigen Fällen nicht die Empfindlichkeit erhöht; die Thatsache ist bei dem Umstande, dass die Empfindlichkeit bei den Silberhaloïden erhöht wird, besonders merkwürdig.

IV. Relative Empfindlichkeit verschiedener Processe.

Die relative Empfindlichkeit der verschiedenen photographischen Processe, speciell der Negativ-Verfahren, hängt von mehreren Umständen ab und zwar:

1) Von der Qualität der Silber-Verbindung; 2) der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur des Entwicklers, sowie der Zeitdauer der Entwickelung; 3) der Art der Beleuchtung des photographischen Gegenstandes.

Im nassen Collodion-Verfahren (sowie auf Papier) mit Eisenvitriol oder saurer Pyro-Entwickelung ist Jodsilber und Jodbromsilber empfindlicher als Bromsilber und dieses wieder einige male empfindlicher als Chlorsilber[72]).

Im Trocken-Verfahren mit Eisenoxalat oder alkalischer Pyrogallol-Entwickelung ist aber Bromsilber und Jodbromsilber das empfindlichste. Wird eine nasse Jod-Collodionplatte im Silberbad sensibilisirt, dann gewaschen, so ist sie mit alkalischem Pyro-Entwickler vielleicht 20 bis 30 mal weniger empfindlich als eine analog bereitete Bromsilber-Collodionplatte. Wird AgJ mit KJ-Ueberschuss und Gelatine $^1/_2$ Stunde gekocht, so ist sie ungefähr 20 bis 50 mal unempfindlicher als eine analoge AgBr-Gelatine-Emulsion (mit Oxalat-Entwickelung).

Die Empfindlichkeit von Jodsilber in Collodion ist immer grösser, wenn es bei Gegenwart von $AgNO_3$ gefällt ist, als mit KJ. In beiden Fällen wird das gut gewaschene AgJ durch Tannin oder Gallussäure empfindlicher, ohne dass das mit KJ gefällte das erstere erreicht (Himes[73]). Tränkt man Jodsilber mit Jodkalium, Cyankalium, Bromkalium, Kochsalz, so wird es mit allen Arten von Entwickelung unempfindlicher und zwar um so mehr, je mehr von diesen Salzen zugegen ist[74]).

Ausserordentlich viel hängt von der Präparation der empfindlichen Platten ab. Wenn die Empfindlichkeit einer nassen Jodbrom-Collodionplatte $= 1$ (oder $= 10$ Grad in Warnerke's Sensitometer) ist, so kann man eine Jodbromsilber-haltige Bad-Gummi-Gallus-Collodion- oder Tannin-Platte $= {}^1/_5$ bis $^1/_8$, eine Taupenot-Platte $= {}^1/_{10}$ (mit saurer Pyro-Entwickelung), eine Chardon'sche Bromsilber-Collodionemulsion (mit alkalischer Entwickelung) $= {}^1/_2$, mit saurer $= {}^1/_4$ bis $^1/_8$ setzen. Bromsilber-Collodion mit Spuren von überschüssigem KBr und alkalischem Pyro-Entwickler wäre $= {}^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$, dieselbe mit Tannin als Sensibilisator $= {}^1/_3$ oder $^1/_4$; Bromsilber-Collodion mit Spuren $AgNO_3 = {}^1/_2$ oder $^1/_3$, welche Empfindlichkeit sofort um das 4fache sinkt, sobald etwas NaCl ode NH_4Br zugesetzt wird.

Das ursprüngliche Daguerreotyp-Verfahren hatte vielleicht $^1/_{15}$ bis $^1/_{30}$ der Empfindlichkeit des nassen Collodion-Verfahrens; das moderne Bromsilber-Gelatine-Verfahren von gewöhnlicher Empfindlichkeit hat dagegen die 3 bis 30fache Empfindlichkeit des letzteren, je nach der Darstellungsweise.

72) H. W. Vogel, Poggendorff's Annal. Bd. 119, S. 497. Jahresbericht für Chemie. 1863. S. 286.

73) Phot. Archiv. 1865. S. 179.

74) Jodsilber-Bad-Collodionplatten werden durch Ueberziehen mit Chlorammonium-haltigem Eiweiss (mit $^1/_3$% Salmiak) sehr unempfindlich; die Empfindlichkeit wird sofort wieder erhöht, wie man die Platte wäscht (Petschler und Mann, Kibbl, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 164).

Die Empfindlichkeit der Silberhaloïdsalze gegen Licht ist nicht nur durch die Präparation der Salze, sondern auch durch die Art der Entwickelung beeinflusst, was aus den vorstehenden Zahlen hervorgeht. Die alkalische Entwickelung mit Pyrogallol ist bei Bromsilber der sauren bedeutend überlegen, während bei Jodsilber das Umgekehrte der Fall ist. Um sehr viel übertreffen die neueren concentrirten und stark alkalischen Pyrogallol-Entwickler (durch Warnerke eingeführt) die früher gebräuchlichen schwächeren.

Entwickler mit Gallussäure sind mit Brom-, Jod- und Chlorsilber weniger empfindlich als solche mit Pyrogallol. Mit Pyrogallol und Ammoniak (oder Eisenoxalat) kann man auf Bromsilber eine 100 mal grössere Empfindlichkeit erzielen als mit Pyrogallol und Soda und viel Bromkalium. Bromsilbergelatine, welche mit Pyro und Ammoniak 4mal empfindlicher als eine nasse Collodion-Platte ist, erscheint mit Pyro und Essigsäure und Silbernitrat nur $^1/_{20}$ bis $^1/_{50}$ so empfindlich etc.

Chlorsilber-Gelatine mit Pyrogallol und Soda ist etwa 20fach empfindlicher, als mit neutralem Pyrogallol und 100fach mehr als mit Hämatoxylin und Ammoniumcarbonat.

Warme Entwickler gestatten oft $^1/_2$ oder $^1/_3$ der Belichtung kalter Entwickler; dies gilt für die meisten Entwickler (Eisenvitriol und Silbernitrat, Eisenoxalat, Pyro und Ammoniak). Häufig aber holen letztere durch längere Entwickelung die ersteren ein.

Die Empfindlichkeit ist je nach der Natur des Lichtes verschieden. Z. B. erscheint Bromsilber-Gelatine bei dem Phosphorescenz-Licht des Warnerke-Sensitometers viel empfindlicher als eine nasse Jodsilber-Collodion-Platte (vergl. Heft 2, S. 100 und 202), während die Differenz bei Tageslicht oder Gaslicht nicht so gross ist[75]). Ebenso schwankt die relative Empfindlichkeit der mit Tages- oder Jahreszeit (s. Heft 1, S. 85), der Witterung (s. S. 87) etc.

Ueber die Wirkung der Sensibilisatoren s. Heft 1, S. 14 und 27 und Heft 6, S. 10.

Dass die photographische Empfindlichkeit mit der photochemischen Färbung der Silbersalze nicht im Zusammenhang steht s. dieses Heft S. 3.

Weitere Details über die Empfindlichkeit der einzelnen Processe s. d.

75) Vergl. Abney, Brit. Journ. of Phot. 1882. S. 143. Phot. Wochenbl. 1882. S. 171.

FÜNFTES CAPITEL.

SOLARISATION UND UMKEHRUNG DES BILDES WÄHREND DER ENTWICKELUNG.

Unter Solarisation versteht man die Erscheinung, dass eine Brom-, Jod- oder Chlorsilber-Platte bei einer bedeutend verlängerten Belichtung die Entwickelungsfähigkeit zum Theil oder gänzlich verliert. Im Anfange nimmt die lichtempfindliche Platte bei verlängerter Belichtung in immer höherem Grade die Eigenschaft an, sich im Entwickeln zu schwärzen (siehe Th. I, S. 27 und 69). Nachdem diese Wirkung des Lichtes einen Höhepunkt erreicht hat, wird sie allmählig wieder zerstört; der Silberverbindung wird mehr oder weniger die Fähigkeit geraubt sich im Entwickler zu schwärzen. Es trifft sich dann, dass die hellsten Partien im Negativ ganz durchsichtig werden und nicht mehr Deckkraft haben, als tiefe Schatten. Z. B. bei Landschaften erscheint der Himmel im Negativ durchsichtiger als das Laubwerk, was die Folge hat, dass im Positiv ein schwarzer Himmel gegenüber lichten Bäumen erscheint — mit anderen Worten es entwickelt sich (wenigstens theilweise) ein positives Bild statt eines negativen; deshalb nennt man diese Erscheinung auch Umkehrung des Bildes („the reversal of the image“) oder — weil sie in der Sonne am raschesten erfolgt — Solarisation.

Die fortgesetzte Lichtwirkung hebt hierbei scheinbar die angefangene auf oder richtiger gesagt: Bei kurzer Lichtwirkung entsteht eine Silber-Verbindung, welche entwickelungsfähig ist, bei längerer aber geht diese in eine solche über, welche wenig oder nicht entwickelungsfähig ist.

I. Eigentliche Solarisation.

Die Solarisations-Erscheinungen werden durch folgendes Experiment ersichtlich gemacht. Wird z. B. eine Bromsilbergelatine-Platte in einem Rahmen unter einem Schieber stückweise 1, 2, 3, 4, 5 Secunden dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt, dann entwickelt und fixirt, so erscheint die Platte in der Durchsicht wie Fig. 15 [1]). Das Negativ gewinnt an Dichte bis C; bei D nimmt die Dichte wieder ab, bei E ist die Dichte vielleicht ungefähr wie bei A. In Fig. 16 ist durch Verlängerung der Exposition die Solari-

1) Nach Bennett, Phot. News. 1879. S. 139.

sation weiter vorgeschritten. Von *B* nach *D* nimmt die Dichte immer mehr ab und bei *E* ist keine Reduction eingetreten, die Dichte ist gleich Null.

In ähnlicher Weise stellte H. W. Vogel fest, dass Jodsilber- und Bromsilber-Papier (im Silbernitratbad präparirt), sowie Chlorsilberpapier mit saurer Entwickelung (Silbernitrat und angesäuerte Eisenvitriollösung) Solarisations-Erscheinungen zeigen. Es tritt dabei das merkwürdige Phänomen ein, dass das Bromsilberpapier am Lichte schon deutlich geschwärzt sein kann und dennoch im Entwickler die wenig oder nicht geschwärzte Partie sich am stärksten färbt[2]).

Die Zeitdauer, nach welcher Solarisation eintritt, variirt mit der Art des photographischen Processes. Frei von Solarisation ist kein Negativprocess, weder die Daguerreotypie, noch das nasse Collodion-Verfahren, noch das trockene Gelatine-Emulsions-Verfahren. Im Allgemeinen kann man sagen: Je unempfindlicher die Platte ist, um so länger muss man belichten, bevor Solarisation eintritt. Je nach der Natur der empfindlichen Platten muss man einige Hundert bis mehrere Tausend mal länger exponiren, als zur Erzeugung eines gewöhnlichen Negativs nothwendig ist, um eine mehr oder weniger vollständige Solarisation zu erzielen.

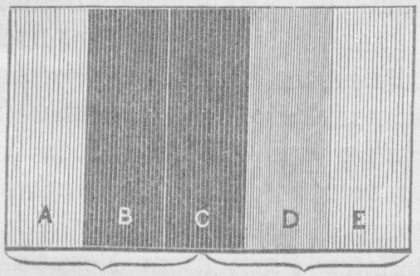

Fig. 15.

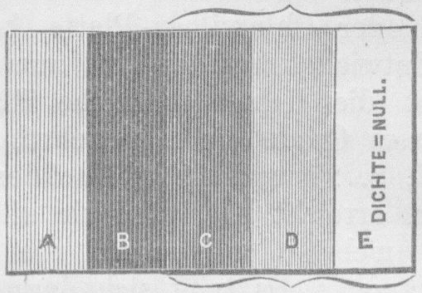

Fig. 16.

Solarisations-Erscheinungen.

Verfasser fand, dass eine Bromsilbergelatine-Platte bei verlängerter Exposition für Oxalat-Entwickler schon sehr stark solarisirt ist, bevor sie noch eine Spur der Bräunung zeigt. Hat eine Emulsionsplatte schon zuvor schwaches zerstreutes Licht bekommen, so genügt eine viel kürzere Belichtung, um sie zu solarisiren, als wenn sie intact war. Unter Umständen zeigt eine vorbelichtete Platte schon nach einer 10 Secunden langen Belichtung bei Lampenlicht deutliche Solarisations-Erscheinungen.

Es ist jedoch auch die Art des Entwicklers von Einfluss auf die Solarisations-Erscheinungen. So z. B. können sehr helle Lichter einer mit Eisenoxalat oder starkem ammoniakalischen Pyro-Entwickler hervorgerufenen Bromsilber-Platte stark solarisiren; mit einem weniger kräftigen Entwickler wird aber die Platte noch normal entwickeln (z. B. mit Soda-Pyro-Entwickler, welcher viel Bromkalium enthält).

Ein Eisenoxalat-Entwickler, welchem man viel Hyposulfit zusetzt, kehrt häufig das negative Bild einer Bromsilbergelatine-Platte in ein Positiv um.

Abney untersuchte diese Vorgänge genauer[3]). Er präparirte eine Jodsilber-Platte (mittelst des nassen Collodion-Verfahrens), belichtete einige Augenblicke mit dem zerstreuten Tageslichte, wusch mit Wasser, übergoss mit Jodkalium-Lösung, exponirte in der Camera und konnte nun mittelst

2) Phot. Archiv. 1863. S. 280.
3) Phot. News. 1880. S. 435; aus Philos. Magazine.

saurem Pyro und Silbernitrat-Entwickler ein positives Bild entwickeln (sog. „Umkehrung des Bildes“, weil ein Positiv statt eines Negativs entsteht).

Jodkalium, Bromkalium, Kaliumbichromat, Kaliumhypermanganat, Wasserstoffhyperoxyd, verdünnte Mineralsäure begünstigen sehr das Entstehen eines „umgekehrten Bildes“ auf vorbelichtetem Jod- oder Bromsilber, sei es nun eine Collodion- oder Gelatine-Platte; also beschleunigen oxydirende Substanzen die „Umkehrung des Bildes“.

Dagegen entsteht nach Abney niemals ein umgekehrtes Bild, wenn man Sauerstoff und Feuchtigkeit von der Platte ausschliesst, z. B. wenn man sie in einer Atmosphäre von Wasserstoff, unter salpetrigsaurem oder schwefligsaurem Kali, Benzin etc. exponirt. Ueberzüge von Gallussäure, Tannin etc. im alten Collodion-Trockenverfahren wirkten also der Umkehrung des Bildes entgegen (Ausführliches über die Wirkung des Sonnenspectrums bei den Solarisations-Erscheinungen s. Heft I, S. 53).

Für die photographische Praxis ist der Abney'sche Satz wichtig: Die Umkehrung (Solarisation) wird meistens herbeigeführt durch die Oxydation der in der ersten Phase durch Licht gebildeten niederen Jod- oder Bromstufen des Silbers; diese Oxydationsproducte sind weniger entwickelungsfähig als die letztgenannten.

Im nassen Collodion-Verfahren erweist sich nach Abney das Silbersubjodid im Lichte rascher oxydirbar als das Subbromid; deshalb solarisiren Jodplatten in diesem mehr als Bromplatten. Jodsilber und Silbernitrat (nasses Collodion-Verfahren) bildet im Lichte neben Subjodid Silberjodat (jodsaures Silber) und Salpetersäure, das sind oxydirende Substanzen, welche aus Jodiden Jod frei machen und die Solarisation fördern.

Bei Collodion-Trockenprocessen, in welchen „Präservative“ benutzt werden, sind Solarisations-Erscheinungen seltener; sind die Präservative alkalisch, so absorbiren sie Jod und Brom und schützen vor Solarisation. Auf organische Substanzen kann Brom nach Abney in zweierlei Weise wirken: 1) Es entsteht als Nebenproduct Bromwasserstoffsäure, 2) Hydroxyl[4]). Bromwasserstoff greift das entwickelungsfähige Bild stark an; es ist nöthig sie zu beseitigen, z. B. durch Soda, welche man der Schicht einverleibt. Diese Bedingung ist bei den meisten Collodion-Trockenprocessen gegeben, deshalb geben sie nicht häufig Solarisation. Wird Hydroxyl (Wasserstoffhyperoxyd) frei, so zerstört dieses bald das latente Bild. Abney hält für wahrscheinlich, dass bei Gelatineplatten Hydroxyl entsteht und entweder die Gelatine oder das Silbersubbromid oxydirt[5]); Kaliumnitrit wird hier ein Gegenmittel gegen Solarisation sein[6]).

Geht man bei der Exposition der Daguerreotyp-Platten über die richtige Zeit um das Mehrfache hinaus, so wird das Weiss des Hemdes (beim Entwickeln) blaugrau, dunkelblaugrau, endlich schwarzblau und das Schwarz des Kleides wird dabei in Dunkelgrau, Lichtgrau, endlich in Weiss übergehen[7]).

4) $C_n H_m O_p + 2Br = C_n H_{m-1} O_p Br + HBr$
Organische Substanz + Brom = Organisches Bromid + Bromwasserstoff.
Oder: $C_n H_y O_z HO + Br = C_n H_y O_z Br + HO$
Organische Substanz + Brom = Organisches Bromid + Hydroxyl.

5) Abney bemerkte, dass eine Bromsilbergelatineplatte, welche am Sonnenlicht geschwärzt wurde, an den geschwärzten Stellen schwerer in Wasser löslich wurde; er schloss daraus, dass eine Oxydation der Gelatine vor sich gegangen ist.

6) Nach Abney's „Instructions in Photography“. 1882. S. 20.

7) Horn's Phot. Journal. 1854. Bd. 1, S. 4.

Moser erklärte die Solarisations-Erscheinungen als rein physikalische Erscheinung, weil er dasselbe bei seinen Hauchbildern (s. Theil I, Heft I, S. 29) beobachtete[8]).

Bis jetzt war nur von einer einfachen Solarisation oder Umkehrung des Bildes die Rede. Dieselbe kann aber auch mehrmals hintereinander auftreten.

Moser beschrieb schon 1842 und 1843 diese Solarisations-Phänomene ganz genau. Er beobachtete damals, dass dieselben sich in einer gewissen Reihenfolge wiederholen können und that der verschiedenen Phasen der Solarisation bei Daguerreotyp-Platten in folgender Weise Erwähnung[9]). „In der Camera obscura empfängt das Jodsilber zuerst das längst bekannte negative Bild (normales Daguerreotyp); bei fortgesetzter Wirkung des Lichtes geht das Bild in ein positives über. Allein auch hiermit hat die Wirkung des Lichtes ihr Ende nicht erreicht. Ich habe es wahrscheinlich gemacht, dass es Bilder noch höherer Ordnung geben müsse und in neuerer Zeit habe ich in der That schon einige Male das dritte Bild erhalten, welches negativ ist, und hoffe auch das vierte zu sehen, welches dann wiederum positiv sein wird."

Jansen[10]) beobachtete 1880 bei der Anwendung des directen Sonnenlichtes auf Bromsilber-Gelatine- oder Tannin-Trockenplatten (gelegentlich der Photographie der Sonne) bei fortwährend verlängerter Exposition folgenden Verlauf der Solarisations-Erscheinungen:

1) Das gewöhnliche negative Bild.

2) Nach längerer Belichtung einen ersten neutralen Zustand; die Platte wird gleichmässig dunkel bei der Einwirkung des Entwicklers.

3) Ein positives Bild, das dem ersten neutralen Zustande folgt.

4) Einen zweiten neutralen Zustand, der dem ersten entgegengesetzt ist und wo die Platte unter dem Einfluss des Entwicklers gleichmässig hell wird.

5) Ein zweites negatives Bild (Negativ zweiter Ordnung), das dem gewöhnlichen negativen Bilde ähnlich ist, aber sich von demselben unterscheidet durch die Zwischenzustände, durch die es von demselben getrennt ist und die enorme Differenz der Lichtintensität, die nothwendig ist, um dasselbe zu erhalten.

6) Ein dritter neutraler Zustand, wo das negative Bild zweiter Ordnung verschwindet und durch eine gleichmässig dunkle Färbung ersetzt ist.

Die Intensität des Lichtes, welche erforderlich ist, um das zweite negative Bild zu erhalten, ist 100000 mal so gross, wie die, welche das gewöhnliche negative Bild gibt.

II. Umkehrungen des Bildes, welche der Solarisation ähnlich sind.

Es sind zahlreiche Fälle bekannt, dass unter gewissen Umständen eine spätere Lichtwirkung die vorhergegangene aufheben kann.

8) Wird eine Medaille erwärmt und auf eine metallische polirte Silberplatte gelegt, so kann man durch Hauch oder Quecksilberdampf das Bild sichtbar machen, selbst wenn das Experiment im Dunklen vorgenommen wurde. Wird die Medaille sehr lange auf der Silberplatte gelassen, so wird der Hauch oder Quecksilberdampf das umgekehrte Bild geben (also wird gleichfalls das Bild „solarisirt").

9) Poggendorff's Annalen. 1843. Bd. 58, S. 107.

10) Comptes rendus. Juni 1880. Bd. 90, S. 1447 und Bd. 91, S. 199. Moniteur de la Phot. 1880. S. 114. Beibl. zu den Annal. d. Physik und Chemie. 1880. S. 615.

Lassaigne scheint der erste gewesen zu sein, welcher 1839 beobachtete, dass Chlorsilberpapier, welches vom Licht geschwärzt wurde, im Lichte wieder entfärbt wird, wenn man es mit Jodkaliumlösung überstreicht[11]). Fyfe[12]) bestrich ein am Licht geschwärztes Silberphosphat- oder Chlorsilber-Papier mit Jodkaliumlösung (1 : 30), worauf es sich im Lichte bleichte und unter einem Kupferstich somit ein positives Bild gab, welches durch Waschen mit Wasser fixirt wurde (Hyposulfit ist besser). Ungefähr zur selben Zeit studirte Hunt dieselbe Erscheinung und zwar genauer als die Genannten[13]). John Herschel präparirte Papier mit Bleiacetat, Jodkalium und Silbernitrat, liess es an der Sonne schwärzen, überzog es mit Jodkalium-Lösung, worauf die Sonne das Papier bleichte[14]). Dieselbe Beobachtung machte Verignon mit geschwärztem Chlor-Bromsilberpapier[15]) und Grove[16]) mit geschwärztem Talbot'schen Calotyp-Papier[17]); Grove säuerte die Jodkalium-Lösung (1 : 20) mit etwas Salpetersäure an, was auch Abney empfahl[18]), welcher letztere auch denselben Effect mit Bromkalium, starker Zinkjodid- oder sehr verdünnter Eisenjodid-Lösung erzielte.

Die Bleichung des geschwärzten, dann mit Jodkalium-Lösung bestrichenen Chlorsilberpapieres erfolgt nach Hunt[19]) nur unter violetten Gläsern; unter grünen Gläsern schreitet die Schwärzung an jenen Stellen, welche mit den Weissen des Kupferstiches correspondiren, noch weiter vor; unter rothen Gläsern bleibt die Schwärzung unter den Weissen unverändert, jedoch hellen sich die Stellen unter den schwarzen Strichen auf, was einer blossen Wärmewirkung zuzuschreiben ist, weil ein frisches Eisen denselben Effect macht.

11) Compt. rend. Bd. 8, S. 547. Martin's Repertorium der Photographie. 1846. I, S. 63.

12) Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 74, S. 64. Edinb. new. philos. Journ. 1839. S. 144. Martin's Repertorium der Photographie. 1846. I, S. 17.

13) Hunt tränkte Papier mit einer Chlorid-Lösung, trocknete es, bestrich es dann mit einer Silberlösung (12 Th. Silbernitrat, 72 Th. Wasser und 24 Th. Alkohol) mittelst einer Sammtbürste, und setzte es sofort dem Sonnenlicht aus; das Auftragen der Silbersolution in der Sonne erfolgt so oft, bis ein schönes Chocoladebraun gleichmässig die ganze Fläche überzieht. Hierauf wird die Lösung eines Jodsalzes mit einer zarten flachen Bürste auf beiden Seiten aufgetragen und in einem Copirrahmen unter einer Zeichnung den Sonnenstrahlen ausgesetzt. Die Concentration der Jodsalzlösung übt einen grossen Einfluss auf das Bleichen in der Sonne (z. B. braucht eine Jodkalium-Lösung 1 : 4 zum Bleichen in der Sonne 12 Minuten, eine Lösung 1 : 16 aber nur 4 Minuten, dagegen eine Lösung 1 : 48 wieder 12 Minuten); Jodammonium wirkt rascher als Jodkalium, besonders gut aber Jodbarium, am raschesten eine filtrirte Lösung von 40 Th. Jodbarium gelöst in 480 Th. Wasser mit 5 Th. Eisenvitriol und 1 bis 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt. Waschen mit Wasser fixirt das Bild auf lange Zeit. Merkwürdiger Weise dunkeln solche Photographien aber in der Sonne nach, indem die dunklen Stellen noch schwärzer werden, während die hellen anfangs nicht verändert werden (Talbot, Hunt); im Dunklen wird die gelbe Farbe wieder hergestellt (Hunt's Researches on Light. 1844. S. 74 und 81. Hunt's Photography. 1851. S. 56. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 78, S. 359 und 424. Martin's Repertorium der Photographie. 1846. I, S. 25).

14) Philosoph. Transactions for 1840. Article 48. Phot. News. 1880. S. 435.

15) Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 76. S. 37. Martin's Repertorium der Photographie. 1846. I, S. 74.

16) Technologist. 1845. S. 164. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 95, S. 141. Martin's Repertorium der Photographie. 1846. S. 17.

17) D. i. Jodsilberpapier mit Gallussäure.

18) Phot. News. 1880. S. 435.

19) Ebendaselbst.

Der Grund des Bleichens geschwärzter Chlor-, Brom- oder Jodsilberschichten bei Gegenwart von Jodkalium unter dem Einfluss des Sonnenlichtes ist der folgende: Licht scheidet aus Jodkalium, besonders bei Gegenwart von Sauerstoff und Säuren, Jod aus (s. Theil I, Heft I, S. 21 und Heft II, S. 160), verbindet sich mit dem geschwärzten Silbersalz (Silbersubchlorid etc.) und bildet hellgelbes Jodsilber ($Ag_2Cl + J = AgCl + AgJ$).

Obwohl diese Verfahren keinerlei Entwickelung beanspruchen, so gehören sie doch hierher, weil ganz analoge Negativ-Verfahren existiren, welche sich durch diese Vorgänge erklären lassen.

Exponirt man nämlich eine empfindliche Jodsilberschicht (nasses Verfahren) einige Secunden dem Lichte, wäscht ab und übergiesst es mit Jodkalium-Lösung und exponirt dann, so zerstört das Licht nunmehr den ersten entwickelungsfähigen Eindruck und der Entwickler bringt ein positives Bild statt dem normalen negativen hervor.

Poitevin theilte der französischen Gesellschaft der Photographie im October 1859 dieses Verfahren mit[20]). Nach Poitevin soll nicht nur Jodkalium die Eigenschaft haben, unter dem weiteren Einfluss des Lichtes den ersten Lichteindruck auf Jodsilber zu zerstören, sondern auch andere Salze, wie Cyankalium und Cyankalium gesättigt mit Jodsilber (starke Wirkung); Bromkalium, Jod- und Bromkalium gesättigt mit Jodsilber, Kaliumbichromat, Kaliumbichromat mit etwas Schwefelsäure, Salzsäure (schwächere Wirkung); dagegen fand er neutrales Kaliumchromat und verdünnte Schwefelsäure ohne Wirkung.

Sabatier beobachtete, dass ein negatives Bild auf einer nassen Collodionplatte sich in ein Positiv verwandelt, wenn während der Entwickelung[21]) des Negatives plötzlich das Tageslicht darauffällt. Das Negativ hört sofort auf, sich weiter zu entwickeln, es kehrt sich um und nach kaum einer Minute geht es in ein vollständiges Positiv über[22]). De la Blanchère, sowie Rutherfurd und Seely machten dieselbe Beobachtung.

Seely gab dafür zuerst in der Sitzung der amerikanischen Gesellschaft vom 9. Januar 1860 eine sehr treffende Erklärung, welche das ganze Phänomen verständlich macht. Der Beginn der Entwickelung ist oberflächlich und nur dort, wo das Licht einen Eindruck hinterlassen hat. Ueber die belichteten Theile legt sich ein Häutchen von metallischem Silber, welches halb undurchsichtig ist, so dass, wenn die Platte dem zerstreuten Lichte ausgesetzt wird, das bereits abgelagerte Silber als Schutz dient, während an anderen Theilen die Schicht frei liegt, um den neuen Eindruck des

20) Bull. Soc. franç. Phot. 1859. S. 314. Poitevin's Traité des impressions. 1883. S. 114. Poitevin wusch die im Silberbad sensibilisirte Jod-Collodionalbumin- oder Gelatine-Platte mit Wasser, setzte dann durch einige Secunden dem diffusen Tageslicht aus, übergoss dann im Finstern mit einer wässerigen Lösung von Jodkalium (1:25; selbe darf kein freies Jod enthalten). Diese Platte exponirte er nun in der Camera etwa dreimal so lange als zur Erzielung eines gewöhnlichen Negativs nöthig gewesen wäre. Hierauf wusch er mit destillirtem Wasser das Jodkalium weg, tauchte in ein Silbernitrat-Bad (1:40) und entwickelte dann mit dem gewöhnlichen freien Eisenvitriol- oder Pyro-Entwickler. Poitevin legte solche directe Positive 1860 der französischen Gesellschaft vor (Bull. Soc. franç. 1860. S. 32. Poitevin's Traité des impressions. 1882. S. 114).

21) Richtiger: „nach fast beendigter Entwickelung".

22) Bull. de la Soc. franç. Phot. 1862. Horn's Phot. Journ. Bd. 18, S. 50; Bd. 19, S. 37.

Lichtes aufzunehmen. Da der Eindruck kräftiger ist, als der erste, so findet die Entwickelung daselbst statt, d. h. in den Schatten[23]).

H. W. Vogel gibt eine ähnliche Erklärung[24]), er sagt, dass das in's Dunkelzimmer dringende Licht die noch unbedeckten Jodsilbertheile sofort sehr kräftig afficirt, während die mit Silberniederschlag bereits bedeckten durch diesen geschützt, nicht angegriffen werden. Das Resultat ist, dass sofort in den Schatten eine äusserst energische Entwickelung beginnt, die natürlich eine Umkehrung des Bildes bewirken wird, falls das in die Dunkelkammer gefallene Licht nur hinreichend intensiv und die vorhergegangene Entwickelung nicht sehr kräftig war.

Wird Jodsilber (Collodionplatte) unter einer sehr verdünnten Fixirnatron-Lösung in der Camera belichtet und mit saurer Eisen- und Silber-Entwickelung hervorgerufen, so entsteht kein Negativ, sondern ein Positiv. Aehnlich wie die verdünnte Fixirnatron-Lösung wirkte eine ältere Lösung von essigsaurem Natron (H. W. Vogel).

Wenn man ein Collodionnegativ (nasses Bad-Verfahren, freie Entwickelung) auf gewöhnliche Weise entwickelt, dann wäscht, mit einem alkalisch reagirenden Silberbad bedeckt und dann neuerdings entwickelt, so bildet sich ein positives Bild (in Durch- und Aufsicht). Es bildet sich alsdann ein Niederschlag, der sich an die nicht belichteten Stellen des Bildes legt und so ein positives Bild erzeugt[25]).

23) Seely, Amer. Journ. 1860. Bd. 2, S. 252. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 49.

24) Phot. Mitth. 1870. Bd. 7, S. 124.

25) Barreswil und Davanne, Chimie photogr. S. 150. H. W. Vogel, Monatsblätter. 1862. I, S. 232; dieses Verfahren liefert nur theilweise positiv erscheinende Bilder.

SECHSTES CAPITEL.

DAS ZURÜCKGEHEN DES LATENTEN BILDES.

Verstreicht zwischen der Exposition und der Entwickelung einer photographischen Platte eine lange Zeit, so verschwindet in den meisten Fällen der Lichteindruck allmählig wieder und das Bild wird viel schwächer und unvollkommener als es geworden wäre, wenn man es unmittelbar nach der Exposition entwickelt hätte.

Mit dem Verschwinden des Lichteindruckes bei verschiedenartig präparirten Jodsilberplatten mit physikalischer Entwickelung hat sich Reissig[1]), Carey Lea[2]) und H. W. Vogel[3]) beschäftigt. Wird reines Jodsilber (auf einem versilberten Glasspiegel durch Baden in einer Lösung von Jod in Jodkalium dargestellt), welches kein überschüssiges Silbernitrat enthält, sehr bald (in trockenem Zustande) belichtet, dann 36 Stunden lang in's Dunkle gelegt, so verliert sie den latenten Lichteindruck (Carey Lea, Reissig), wogegen das mit überschüssigem Silbernitrat hergestellte Jodsilber (auf Collodion), unter einer Silbernitrat-Lösung oder nach dem Abwaschen mit Wasser in feuchtem Zustande aufbewahrt, nach Reissig seinen Lichteindruck „unbegrenzt lange Zeit" behält; allerdings bestreitet Carey Lea die letztere Angabe[4]). Reissig dagegen hält daran fest, dass reines Jodsilber im Lichte nur physikalisch verändert werde und das latente Lichtbild bald verliert, dass dagegen Jodsilber mit Silbernitrat chemisch verändert werde und nach wochenlangem Liegen die Entwickelung des Bildes mit Eisenvitriol und Silbernitrat erlaubt. Daguerreotyp-Platten gehen nach Draper, beim Aufbewahren im Finstern, bald zurück[5]).

1) Phot. Corresp. 1866. S. 124; 1867. IV, S. 53.

2) Phot. Corresp. 1866. S. 129 und 1867. S. 53. Philadelphia Photographer. April. 1866.

3) Phot. Corresp. 1867. IV, S. 53; s. auch Phot. Arch. 1866. VII, S. 157 und 313. Br. Journ. of Phot. 1866. XIII, S. 160.

4) Carey Lea badete eine Jodbrom-Collodionplatte im Silberbad (nasses Verfahren), exponirte sie einige Stunden dem zerstreuten Tageslicht, wusch mit Wasser, liess über Nacht stehen und exponirte dann unter einem Negativ einige Secunden dem Tageslicht; Eisenvitriol und Silbernitrat brachte dann ein klares Bild zum Vorschein.

5) Testelin, Essai de théorie sur la formation des images phot. 1860. S. 15.

Daraus geht hervor, dass die Präparation der lichtempfindlichen Schichte auf das „Zurückgehen des Bildes“ grossen Einfluss nimmt.

Ein ähnliches Verhalten ist auch bei den Trockenplatten constatirt. Die ersten genauen Versuche in dieser Richtung wurden durch Carey Lea veranlasst. Jodbrom-Bad-Trockenplatten auf Collodion (also mit überschüssigem Silbernitrat präparirt), welche nach Russel's Verfahren mit Tannin präservirt waren, hielten den Lichteindruck durch einen Monat ganz gut; zwei Monate nach der Exposition entwickelte sich das Bild nicht so gut. Mit jedem weiteren Monat wurde ein schlechteres Resultat erhalten, die Platten entwickelten sich immer langsamer und wurden immer mehr verschleiert. Nach sechs Monaten wurde nur ein ganz mattes Bild erhalten, nach acht Monaten erschien nicht mehr als die Spur eines Bildes[6]).

Auch Vidal stellte über das Zurückgehen des Bildes auf Tanninplatten Versuche an[7]) und fand, dass schon 18 Tage nach der Belichtung das Bild nur mehr höchst unvollkommen und schwach entwickelt werden konnte. Er empfahl Tanninplatten, die man erst 17 bis 20 Tage nach der Exposition entwickeln kann, wenigstens 7 bis 10mal länger zu belichten, als solche, die man am nächsten Tage entwickelt. Diese Angabe bestätigte dem Verfasser Herr Burger, Hofphotograph in Wien, durch eine gütige Privatmittheilung auf Grundlage seiner Erfahrungen bei einer Expedition in die arktischen Regionen.

Trockene Jodbromsilber-Collodionplatten, im Silberbad sensibilisirt und nach England's Verfahren mit Albumin (richtiger gesagt: Silberalbuminat) präservirt, halten den Lichteindruck lange fest; 7 Wochen nach der Belichtung entwickelt, hatten sie nicht im geringsten gelitten[8]).

Gummi-Gallus-Trockenplatten (Jodbromplatten auf Collodion mittelst Silberbad hergestellt) wurden ein halbes Jahr nach der Belichtung mit Erfolg entwickelt[9]).

Bromsilber-Collodion-Emulsion mit überschüssigem Silbernitrat präparirt und mit Lackmus präservirt, verliert nach Carey Lea[10]) bald den Lichteindruck, wenn sie nicht kurze Zeit nach dem Belichten entwickelt wird. Werden derlei Platten mit einer gummihaltigen Cochenille-Lösung überzogen, so geht das Bild nicht so bald zurück.

Eine Bromsilber-Collodion-Emulsion mit überschüssigem Silbernitrat nach Warnerke[11]) verlor den Lichteindruck bei einigen von ihm gemeinschaftlich mit Jennings gemachten Aufnahmen so rasch, dass 14 Tage nach der Exposition das latente Bild fast ganz verschwunden war und beim Entwickeln blos mehr der Himmel erschien. Eine ähnliche Beobachtung machte Abney[12]) an einer auf dieselbe Weise präparirten Collodion-Emulsion, welche sogar schon nach 8 Tagen jede Bildspur verloren hatte. Aehnliches beobachtete Seligmann[13]).

Gelatine-Emulsionsplatten, bei welchen das Bromsilber mit überschüssigem löslichen Bromid präparirt ist, halten sich nach der Belichtung sehr

6) Phot. Archiv. 1867. VIII, S. 139.
7) Phot. Archiv. 1867. VIII, S. 172.
8) Phot. Archiv. 1867. VII, S. 151.
9) Phot. Archiv. 1873. XIV, S. 104.
10) Phot. Archiv. 1871. XII, S. 8.
11) Phot. Mitth. 1878. XV, S. 310.
12) Phot. Mitth. 1879. XV, S. 305.
13) Phot. Mitth. 1879. XV, S. 187.

lange unverändert ohne zurückzugehen. Diese Beobachtung wurde vielfach gemacht[14]).

Henderson entwickelte Bromsilbergelatine-Platten $8^1/_2$ Monate[15]), Wight 3 Jahre[16]), Berwick[17]) 2 Jahre nach der Exposition und erhielten gute Negative, wenn auch etwas flauer und schleieriger als ursprünglich. Dagegen fanden Andere, dass Bromsilbergelatine nicht so lange Zeit das latente Bild bewahrte. Z. B. Tunny[18]) bei seinen Aufnahmen in Neu-Seeland, ferner Noël[19]), welcher beobachtete, dass eine Gelatineplatte in 7 Monaten das unsichtbare Lichtbild gänzlich verloren hatte, bei H. W. Vogel's Collodiongelatine-Platten hatte das latente Bild nach 4 bis 8 Wochen langem Aufbewahren in einem halb offenen Kasten (im Finstern) schon an Intensität aber nicht an Details verloren[20]).

Die Erscheinung des Zurückgehens des latenten Bildes kommt demnach nicht bei allen Arten von Brom- oder Jodbromsilber in gleichem Masse vor; diese Erscheinung verläuft vielmehr je nach den Nebenumständen in verschiedener Weise.

Als Ursache der Erscheinung kann:

1. eine Oxydation angesehen werden. In der That zerstört Ozon das latente Lichtbild, wie Reynolds zuerst fand, und demzufolge die Vermuthung aussprach, dass möglicher Weise die Veränderlichkeit belichteter trockener sensibler Platten von der Einwirkung des Ozons abhänge[21]). Abney[22]) sprach später dieselbe Ansicht aus, wie schon erwähnt ist. In der That kann wohl in vielen Fällen das Zurückgehen des latenten Bildes auf diese Ursache zurückgeführt werden, aber keineswegs in allen Fällen, da ja sonst die Tanninplatten, bei welchen das Jodbromsilber unter einer Sauerstoff absorbirenden Schicht liegt, nicht rascher den Lichteindruck verlieren würden, als analog dargestellte Albuminplatten, bei welchen das Albumin kaum einen Schutz gegen Oxydation bietet. Auch liesse sich die grosse Haltbarkeit der belichteten Gelatineplatten dadurch kaum erklären.

2. Die Einwirkung von salpetriger Säure zerstört ebenfalls das latente Lichtbild. Abney beobachtete einen Fall, bei welchem eine Bromsilber-Collodionschicht in Selbstzersetzung begriffen war, und das Pyroxylin in der-

14) Ganz vereinzelt und mehr als zweifelhaft ist die Angabe Blow's, dass sich die Wirkung des Lichtes auf Bromsilber-Gelatineplatten fortsetzen soll, d. h. das Bild beim längeren Aufbewahren zwischen Belichtung und Entwickelung kräftiger wird (Bull. Soc. franç. 1880. XXVI, 62). Wie ich hier gelegentlich bemerken will, ist die Angabe von Laoureux, dass eine exponirte Gelatineplatte auf eine andere nicht exponirte in einem Abstande von $^1/_2$ mm gelegt, auf die letztere den Lichteindruck übertragen soll, so dass beim Entwickeln beide Platten ein Bild von fast gleicher Intensität geben (Phot. Wochenbl. 1880. VI, S. 207), irrthümlich. Hauptmann Pizzighelli beobachtete weder in diesem Falle, noch bei unmittelbarer Berührung beider Platten eine Spur von der Uebertragung des latenten Lichtbildes. Eine ähnliche Angabe wie Laoureux machte übrigens auch Testelin: nämlich Uebertragung des latenten Lichtbildes bei aneinander gepresstem Negativ-Jodsilberpapier (Essai 1860. S. 79). Höchst wahrscheinlich liegt hier nur eine Phosphorescenz-Erscheinung vor.

15) Brit. Journal Almanac. 1882. S. 52.

16) Phot. Mitth. 1882. Bd. 19, S. 16.

17) Brit. Journ. of Phot. 1882. S. 542 und 549. Phot. Wochenbl. 1882. S. 340.

18) Phot. News. 1882. S. 791.

19) Phot. News. 1881. S. 533. Phot. Wochenbl. 1881. S. 393.

20) Phot. Mitth. 1882. Bd. 19, S. 7.

21) Mondes (2) XVI, S. 477. Fortschritte der Physik. 1868. S. 363.

22) Brit. Journ. of Phot. 1877. XXIV, S. 617.

selben allmählig salpetrige Säure entwickelte, welche naturgemäss das latente Bild zerstörte. Solche Fälle mögen aber vereinzelt sein[23]). Denn Verfasser bewahrte collodionirte Platten wochenlang neben Jodkalium-Kleisterpapier auf, ohne eine Spur von freigewordener salpetriger Säure nachweisen zu können. Durch Verwendung eines alkalischen Präservativs muss sich dieser Fehler übrigens ganz beheben lassen.

3. Das mit überschüssigem Silbernitrat präparirte Jod- oder Bromsilber zersetzt sich im Lichte, nach dem gegenwärtig kaum mehr angefochtenen Schema

$$12\,AgJ + 6\,AgNO_3 + 3H_2O = 6\,Ag_2J + 5\,AgJ + AgJO_3 + 6\,HNO_3.$$

Es entsteht also neben Silberjodür (Bromür), frisches Jodsilber, jodsaures Silber und freie Salpetersäure (Vogel).

Die frei werdende Salpetersäure wirkt in genügender Verdünnung auf das Silberjodür nicht merklich ein, denn sonst würden feuchte Jodsilberplatten oder solche, welche im Silberbade liegen, nicht so lange das latente Bild festhalten.

Die Thatsache, dass trockene mit Silbernitrat-Ueberschuss präparirte Bromsilber-Emulsionen das latente Bild wieder verlieren, weist aber darauf hin, dass die ausser Zweifel stehende Reaction:

$$4\,Ag_2Br + 6\,HNO_3 = 4\,AgBr + 4\,AgNO_3 + N_2O_3 + 3H_2O$$

auf der Platte allmählig vor sich geht, das heisst, dass die Salpetersäure allmählig wieder das latente Lichtbild zerstört, wobei salpetrige Säure frei wird, welche ebenfalls zur Vernichtung des Lichtbildes beiträgt.

Wahrscheinlich gehen aus diesem Grunde die mit Silbernitrat-Ueberschuss präparirten Tanninplatten stark zurück, denn die frei werdende Salpetersäure wird durch Tannin nicht gebunden.

Dagegen kann bei Albuminplatten keine Salpetersäure frei werden, woraus Verfasser die grössere Haltbarkeit der belichteten Albumin-Trockenplatten beim langen Aufbewahren nach dem Exponiren erklärt.

In der That bildet sich ja das latente Lichtbild bei Gegenwart von verschiedenen Sensibilisatoren nach anders verlaufenden Processen und treten andere Nebenproducte auf. Es ist das Verdienst H. W. Vogel's, darauf hingewiesen zu haben, dass das Jodsilber unter Silbernitrat ein ganz anders sich verhaltendes latentes Lichtbild gibt, als das unter gelbem Blutlaugensalz oder schwefeligsaurem Natron befindliche. In beiden letzteren Fällen bildet sich keine freie Salpetersäure und kein jodsaures Silber; merkwürdigerweise verliert ferner auch das unter Blutlaugensalz belichtete Jodsilber selbst nach langer Zeit das latente Lichtbild nicht[24]).

Noch rascher müssen Collodion-Emulsionen das latente Lichtbild verlieren, wenn ihnen neben Silbernitrat-Ueberschuss noch eine starke Dosis Salpetersäure oder Königswasser zugesetzt worden war, was sehr häufig geschieht, um Verschleierung zu vermeiden.

Dis Fähigkeit der Gelatine-Emulsionen, das latente Lichtbild durch sehr lange Zeit ungeschwächt festzuhalten, erklärt Verfasser hauptsächlich dadurch, dass sie ohne freies Silbernitrat dargestellt sind, und dass das beim Belichten abgespaltene Brom sich mit der als Sensibilisator wirkenden Gelatine verbindet, ohne dabei eine zerstörende oxydirende Säure (wie Sal-

23) Wenn man zur Collodion-Emulsion viel Salpetersäure als schleierwidriges Mittel setzt, kann die Selbstzersetzung des Pyroxylins sehr befördert werden.

24) Phot. Mitth. 1871. VII, S. 162.

petersäure) frei zu machen. Dass manche Platten-Sorten das latente Bild früher verlieren, dürfte nach Brown[25]) und Barker[26]) dadurch zu erklären sein, dass freies Bromammonium zugegen war.

4. Das Zurückgehen des Bildes kann auch noch möglicherweise dadurch erfolgen, dass das im Lichte abgespaltene Jod oder Brom sich mit dem Sensibilisator zu einer unbeständigen Verbindung vereinigt und dass beim langen Aufbewahren das Silberjodür allmählig das unter dem Einflusse des Lichtes abgespaltene Jod oder Brom wieder aufnimmt, wobei auch der Sauerstoff der Luft eine Rolle spielen mag.

Dieser Process ist bei Jod- oder Bromsilber, welches mit überschüssigem Silbernitrat präparirt ist, gar nicht denkbar. Wohl aber bei dem mit unterschwefligsaurem Natron oder salpetrigsaurem Kali belichteten Jod- oder Bromsilber, wobei sich wahrscheinlich nach folgender Gleichung

$$12\,AgJ + 3\,Na_2SO_3 + 3\,H_2O = 6\,Ag_2J + 6\,HJ + 3\,Na_2SO_4$$

Jodwasserstoff bildet, welche Säure thatsächlich das latente Lichtbild allmählig zerstört. Tritt der Sauerstoff der Lüft hinzu, so wird nicht nur aus dem Jodwasserstoff, sondern auch aus Alkalijodiden freies Jod abgeschieden und dann muss das latente Lichtbild völlig verschwinden.

Bromide sind in diesem Processe in viel geringerem Grade ausgesetzt. Bromwasserstoffsäure zerstört das latente Lichtbild viel langsamer als Jodwasserstoffsäure. Sollte auch in der Gelatineschicht beim Belichten Bromwasserstoffsäure entstehen, so wird diese höchst wahrscheinlich gebunden, da ja in jedem Leim Kalksalze schwacher organischer Säuren enthalten sind. In der Form eines Bromsalzes ist aber das abgespaltene Brom dem latenten Lichtbilde auch nach andauernder Einwirkung nicht oder wenig schädlich.

5. Endlich mögen im Allgemeinen die Einflüsse der Atmosphäre die gänzliche oder partielle Zerstörung des latenten Bildes veranlassen. Es wurde schon sub 1. erwähnt, dass in erster Linie Oxydationserscheinungen, bedingt durch den Sauerstoff der Atmosphäre, in Betracht kommen. Aber auch Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoff (z. B. Leuchtgas) vernichten das latente Lichtbild oder verursachen die partielle Reduction der Silbersalze, wodurch überdies noch dichte Schleier verursacht werden, welche den Versuch ein Bild zu entwickeln scheitern machen.

25) Phot. News. 1882. S. 791.
26) Ebendaselbst.

SIEBENTES CAPITEL.

IRRADIATION UND SEITLICHE EXTENSION DES LICHTBILDES.

Bei allen reichlich belichteten Photographien leuchtender oder beleuchteter Gegenstände auf dunklem Grund zeigen sich die Bilder der hellen Gegenstände durch einen nebeligen Lichtsaum (Lichthof) vergrössert. Diese Erscheinung bezeichnet man mit dem Namen Irradiation (photographische oder optische Irradiation oder Lichthöfe), Halation, englisch: Blurring oder Nubation, französisch: Aureoles.

Diese Erscheinung ist von Landschafts-Photographen, Astronomen u. A. sehr gefürchtet, weil diese häufig hell erleuchteten Objecte vor sich haben; Porträt-Photographen klagen selten darüber.

Nicht alle Lichthöfe sind identisch; sie sind auf verschiedene Ursachen zurückzuführen, welche theils optischer, theils chemischer Natur sind und zwar:

1) Reflexion eines Theiles des einfallenden Lichtes von der Rückseite der Glasplatte, nachdem dasselbe zuvor durch die durchscheinende empfindliche Silbersalz-Schicht zerstreut wurde.

2) Seitliche Lichtzerstreuung in Folge der unvollkommenen Construction der photographischen Objective (Linsen).

3) Chemische seitliche Verbreiterung des entwickelten Lichtbildes (Extension der chemischen Einwirkung).

I. Die häufigste Art von Lichthöfen entsteht durch Reflexion eines Theiles des einfallenden Lichtes von der Rückseite der empfindlich gemachten Glasplatte [1]).

Betrachten wir den einfachsten Fall, wenn ein Lichtstrahl AB (Fig. 17) auf die Glasplatte $MNOP$ fällt (indem man eine durchlöcherte Staniolfolie auf die Platte legt und belichtet, ohne Zuhilfenahme eines Objectives). Derselbe wird gebrochen und geht in der Richtung BC nach der Rückseite der Platte. Bei C tritt ein Theil aus der Platte heraus, ein anderer hingegen wird zurückgeworfen und zwar in der Richtung CD und trifft bei D die empfindliche Schicht von rückwärts. Diese Reflexion kann mehrmals hintereinander erfolgen, wie Fig. 18 ersichtlich

1) In der That sind die Strahlen, welche eine Schicht von Bromsilber-Emulsion passirt haben, noch genügend actinisch, um nach der Reflexion von der Rückseite der Glasplatte eine Wirkung zu äussern. Man kann nämlich hinter eine Bromsilberplatte in der Camera eine zweite legen und auch auf dieser lässt sich das Bild entwickeln.

macht. Es sei der einfallende Strahl *O C*. Ein Theil wird in der Richtung von *1* reflectirt, während ein Theil durch das Glas dringt und seinerseits zum Theil bei *a* entweicht, zum Theil bei *d* reflectirt wird. Der Lichtstrahl tritt nun theilweise in der Richtung *2* aus und wird theilweise längs *5* reflectirt; dieser Vorgang wiederholt sich mehrmals. Wenn man das Glas in einem gewissen Winkel gegen ein starkes Licht hält, kann man die secundären Bilder sehen, wenn man in der Richtung der Pfeile *8* bis *13* blickt.

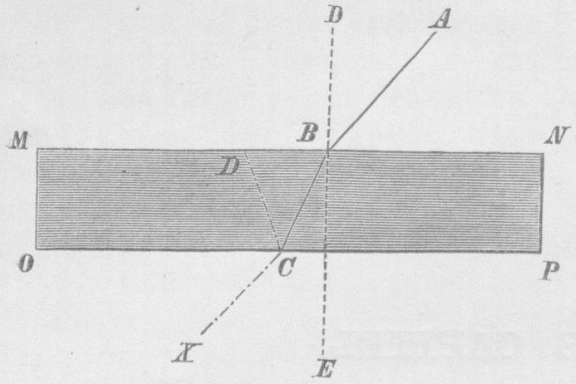

Fig. 17.

In der photographischen Praxis tritt dieser Fall niemals ein, weil die halb durchsichtige photographische Schicht das einfallende Licht zerstreut. Die Strahlen, welche einen Punkt *B* Fig. 19 in einer solchen Schicht treffen, folgen nicht alle der Linie *BC*, als wenn sie durch klares Glas gingen, sondern werden zum Theile durchgelassen, zum Theile aber nach dem Brechungsgesetze in den Richtungen *C' D'*, *C' D'* etc. reflectirt. So erklärt es sich, dass der Lichthof sich gleichmässig um die helle Partie ausbreitet.

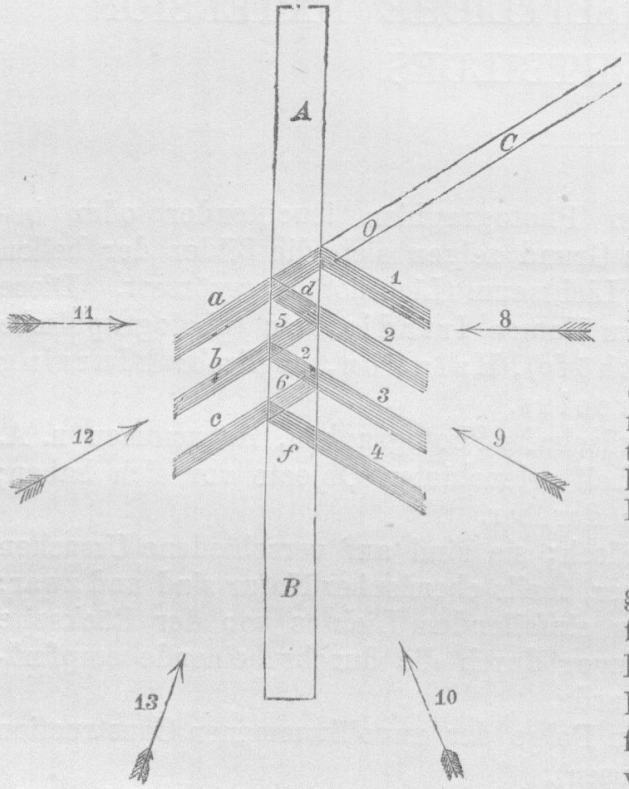

Fig. 18.

Dass die Zerstreuung (Dispersion) des Lichtes im Vereine mit der Reflexion von der Rückseite eine wichtige Rolle bei der Entstehung von Lichthöfen bildet, gab Marlow[2]), Carey Lea[3]) und insbesondere Abney[4]) an.

Abney, welcher sich sehr eingehend mit diesem Gegenstande befasst, gibt folgende Illustrationen zur Entstehung von Lichthöfen. Wenn ein Lichtpunkt (Fig. 20) auf die Schicht fällt, wird das Licht zerstreut, dann von der Rückseite der Glasplatte reflectirt, und zwar am stärksten in jener Richtung, wo die „totale Reflexion“ erfolgt. Also wird der Punkt nach der Entwickelung mit einem Kreis umgeben sein (Fig. 21). Eine Linie wird den Lichthof von Fig. 22 haben, welcher auf eine Reihe von nebeneinanderliegenden Kreisen (Fig. 23) zurückgeführt werden kann. Zwei sich kreuzende Linien geben ein abgerundetes Kreuz (Fig. 24), welches sich zu Fig. 25 ausdehnt,

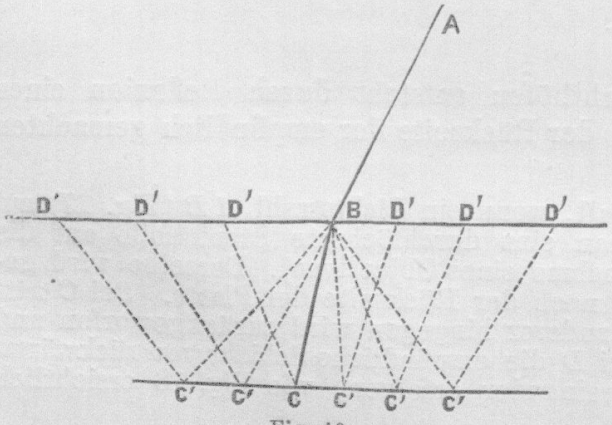

Fig. 19.

Irradiations-Erscheinungen.

2) Brit. Journ. of Phot. Bd. 8, S. 141. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. S. 93.
3) Phot. Archiv. 1868. S. 193.
4) Im Auszuge: Abney's Instruction in Photography. 1882. S. 24. Phot. News. 1875. S. 355 und 1881. S. 615 und 578.

wenn die Dicke der Glasplatte wächst[5]). Eine Scheibe erscheint wie in Fig. 21 mit einem Hof umgeben. Photographirt man die Sonne, so erscheint sie von einem ringförmigen Hof umgeben, welcher um so weiter vom Sonnenbild absteht, je dicker das Glas ist.

Um den Grad des Auftretens von Lichthöfen bei verschiedenen photographischen Processen beurtheilen zu können, scheidet man eine dünne Linie in Staniol (etwa 2 mm breit), legt dies auf die Platte, exponirt und entwickelt. Es zeigt sich ein Bild, wie Fig. 21 zeigt, mit mehr oder weniger breitem Hof.

Fig. 20.

Fig. 21.

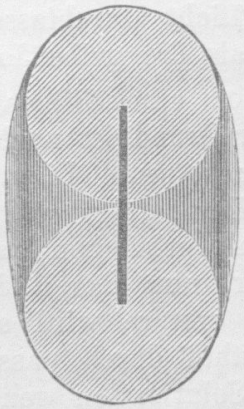

Fig. 22.

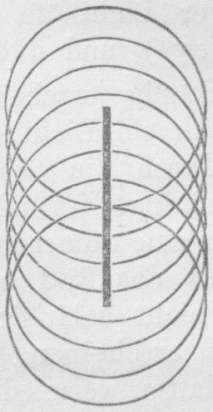

Fig. 23.

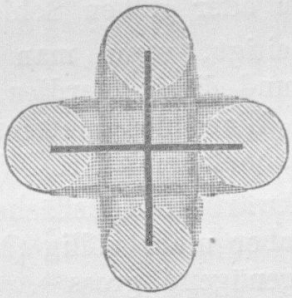

Fig. 24.

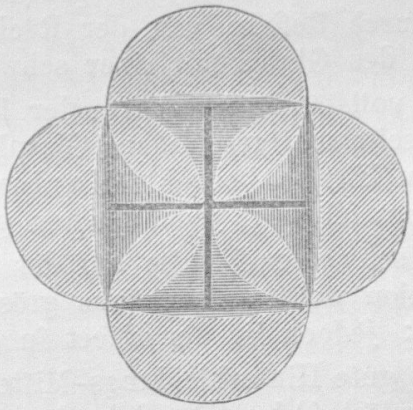

Fig. 25.

Irradiations-Erscheinungen.

Bei manchen Trockenprocessen (mit Collodion) tritt eine sehr starke Neigung zur Bildung von Lichthöfen auf; in diesem Falle ist die Wirkung besonders durch das Präservativ verursacht, weil die Partikelchen des letzteren das Licht stark zerstreuen; denn dieselbe Schicht mit einem anderen Präservativ (z. B. Albumin) zeigt die genannte Erscheinung in geringerem Grade. Beim nassen Collodionprocess zerstreuen die Jodsilberpartikelchen das Licht und geben Anlass zu Lichthöfen; auch bei Emulsionsprocessen treten sie mitunter in der schönsten Form auf (Abney).

5) Nach Sutton zeigt eine sensible Schicht auf Glimmer den Lichthof im selben Grade und in derselben Ausdehnung als eine auf viel dickerem Glas befindliche (Bull. Soc. franç. 1872. S. 247 aus Brit. Journ. of Phot.). Abney aber fand das Gegentheil, wie oben erwähnt. Ferner beobachtete Abney, dass eine Bromsilberschicht, welche auf einer Seite eines Prisma aufgetragen, um einen Punkt einen elliptischen oder parabolischen Lichthof gibt; hier ist aber die reflectirende Fläche anders gelegen (Phot. Mitth. Bd. 15, S. 141).

Nasse Collodionplatten neigen weniger zu Lichthöfen, als gewisse Trockenverfahren und unter diesen zeigen wieder die reinen Bromsilberplatten die Erscheinung mehr als die Jodbromplatten. Dies erklärt sich nicht nur dadurch, dass das Bromsilber für ganz schwache Lichtstrahlen sehr empfindlich ist und andererseits vermöge seiner weissen Farbe mehr aktinisches Licht als das gelbe Jodsilber durchdringen lässt. Auch die feuchte Collodionplatte lässt wenig wirksames Licht durchdringen, da ja Nitrate und Salpetersäure wenig durchlässig für die actinischen Strahlen sind (Spiller).

Bromsilber-Collodion, welches orangefarbiges Licht durchlässt, gibt weniger Lichthöfe als die blaues Licht durchlassende Bromsilber-Gelatine (Abney[6]), und diese aber stärker als die gelbe Jodbrom-Emulsion.

Häufig erscheint die Solarisation eines Bildes vergrössert, wenn sich zugleich ein Lichthof einstellt. Der Grund ist nach Abney[7]) der folgende: Das durch die Schicht dringende zerstreute Licht, welches den Lichthof hervorbringt, ist sehr geschwächt. Demzufolge wird es längere Zeit brauchen, bis es eine Solarisations-Wirkung hervorbringen kann als das directe Licht, welches das Bild erzeugt. Solarisirt nun das Bild, so wird der Lichthof noch nicht solarisirt sein und das erstere wird schwach auf kräftigerem Grund erscheinen. Wird der Lichthof durch passendes Hinterkleiden der Glasplatten vermieden, so tritt die Solarisation weniger deutlich hervor.

II. Das sicherste und gebräuchlichste Gegenmittel gegen Lichthöfe, welche durch Reflexe von der Rückseite entstehen, ist das Bedecken der Rückseite des Glases mit einer schwarzen, rothen oder gelben Schicht.

Am vollständigsten wird der Lichthof beseitigt, wenn man eine auf der Rückseite mattgeschliffene Glasplatte nimmt und diese überdies noch mit schwarzem Firniss bedeckt (Marlow a. a. O.). Eine blos mattgeschliffene weisse Glastafel zeigt jedoch einen gleichmässig abnehmenden Hof (Abney).

Ein schwarzer Firniss auf der polirten rückwärtigen Glasfläche hindert die Reflexion wohl zum weitaus grössten Theil, aber nicht völlig (Marlow, Stolze[8]); jedoch ist der Effect in der Praxis genügend gross[9]).

Sehr gute Hinterkleidungs-Mittel sind: Asphalt in Benzin oder Curcuma in Lack gelöst (Abney). Sehr bequem und wirksam ist das besonders von Stolze warm empfohlene Aurincollodion[10]) — eine Mischung von 300 ccm Rohcollodion, 100 ccm gesättigter alkoholischer Aurin-Lösung[11]) und 4 ccm Ricinusöl — womit man die fertig präparirten Trockenplatten übergiesst; diese Schicht lässt sich von der fertigen Platte leicht abwischen; da das Aurin in Wasser unlöslich ist, so verursacht es keine Störungen

6) Phot. News. 1881. S. 615.

7) Abney's Instruction in Photography. 1882. S. 26.

8) Phot. Wochenbl. 1881. S. 400. Je näher der Brechungs-Coëfficient des zum Hinterkleiden der Platten benutzten Mediums jenem des Glases kommt, desto weniger Licht wird reflectirt. Am besten wären Harze, speciell Canadabalsam und schwarze Pigmente, jedoch ist deren Application und spätere Beseitigung schwer. Stolze empfiehlt deshalb roth gefärbtes Collodion, eventuell mit Harzzusatz.

9) Wenn man rothes Ueberfangglas auf der weissen Seite präparirt, so entsteht kein Lichthof (Abney).

10) Phot. Wochenbl. 1882. S. 164 und 1883. S. 96. Weniger gut ist Eosin in Collodion, weil letzteres blaues Licht durchlässt (Abney).

11) Es ist vortheilhaft 50 gr Aurin in 100 ccm Alkohol warm zu lösen.

beim Entwickeln. Deshalb ist es dem Fuchsinroth, Chrysoïdin etc. vorzuziehen.

Oft wird auch Terra di Sienna, mit Gummi angerührt[12]), zum Hinterkleiden verwendet; vor dem Entwickeln muss dieser Ueberzug mit einem feuchten Schwamm entfernt werden. Aehnlich verhält sich eine mit Chrysoïdin roth gefärbte Gummischicht[13]). Russell[14]) empfahl eine einfache Gummigutti-Lösung (ohne Gummi arabicum).

Will man durch Hinterkleiden der Platten den Lichthof beseitigen, so soll dies in der Weise geschehen, dass keine oder nur inactive Strahlen reflectirt werden; die Hintergrund-Decke soll in absoluten (optischen) Contact mit der Glasplatte stehen.

Viel schlechter als inactinischer Firniss ist Anpressen von angefeuchtetem schwarzen oder rothen Papier oder Leder [Marlow a. a. O., Abney[15]), Stolze[16])], schon deshalb, weil der Brechungsexponent des Wassers zu sehr verschieden ist, von dem des Glases. Oefters angewendet ist trotzdem das Anpressen eines schwarzen oder gelben Ledertuches, Wachstaffets oder Pigmentpapieres, welche zuvor mit Glycerin getränkt wurden[17]).

Trockenes rothes oder schwarzes Papier, Sammet etc. sind fast nutzlos.

III. Der Lichthof scheint aber nicht in allen Fällen auf eine Reflexion von der Rückseite der Glasplatte oder auf die schlechte Construction der Objective zurückzuführen zu sein. Hier fallen nämlich folgende Beobachtungen in's Gewicht: Audra[18]) fand, dass Lichthöfe auch auftreten, wenn man die Platte von der Rückseite exponirt, Carey Lea[19]) konnte die Lichthöfe nicht durch Hinterkleiden, Aitken[20]) nicht durch Anwendung von schwarzem Glas völlig beseitigen. Deshalb nehmen Manche, besonders Aitken, Sutton[21]) u. A. an, dass die Bromjodsilber-Schicht durch das einfallende Licht selbst so beleuchtet wird, dass es sich wie ein leuchtender Körper verhält und auf die benachbarten Theile Licht wirft (sog. Molecular-Dispersion oder nach Aitken „Molecular-Irradiation“). — Dieser Fehler liesse sich beseitigen, wenn man nach dem Vorschlage von Lea, Aitken u. A. die Collodionschicht mit inactinischen rothen Anilinfarben färbt; dieselben müssen sich aber nach den Fixiren entfernen lassen. Die Zusätze von solchem Farbstoff haben aber eine ungünstige Wirkung auf die Empfindlichkeit hervorgebracht. Von sehr guter Wirkung aber wirkt der Zusatz von (gelbem) Jodsilber zum (weissen) Bromsilber. Die Verminderung

12) Als Recept kann dienen: 100 Th. gebrannter Sienna-Erde, 30 Th. Dextrin, 2 Thl. Glycerin (Yearbook of Photogr. for 1883. S. 203.)

13) Chardon löst 5 Th. Gummi in Th. Wasser und fügt dazu eine Lösung von 2 Th. Chrysoïdin in Alkohol (Bull. Soc. franç. Phot. 1878. S. 35).

14) Horn's Phot. Journ. 1865. Bd. 23. S. 62.

15) Brit. Journ. of Phot. 1881. S. 42. Phot. Wochenbl. 1882. S. 13.

16) Phot. Wochenbl. 1882. S. 273.

17) Phot. Wochenbl. 1882. S. 374. Brit. Journ. of Phot. 1882. S. 637. — Fol empfiehlt zur Herstellung von „Backing Sheets“ ein Gemisch von 1 Th. Gelatine, 2 Th. Wasser und 1 Th. Glycerin mittelst Tusche schwarz zu färben. Damit starkes Papier oder Shirting zu bedecken und die erstarrte Gelatineschicht auf gewachstes Glas zu pressen, wodurch man eine glänzende Oberfläche erhält. Diese Schichten werden auf die Rückseite des Glases gepresst (Phot. News. 1883. S. 128).

18) Bull. Soc. franç. 1879. S. 226.

19) Bull. Soc. franç. 1865. S. 249.

20) Phot. News. 1874. S. 356 und 261. Phot. Mitth. Bd. 11, S. 18.

21) Bull. Soc. franç. 1872. S. 245.

von Lichthöfen bei jodsilberhaltigen Bromsilber-Emulsionen wurde von Stillmann[22]), Abney[23]), dem Verfasser u. A. beobachtet.

IV. Bei Aufnahme hell leuchtender Körper mittelst photographischer Objective (Linsen) in der Camera kann man bei überexponirten Bildern 1) einen inneren sehr deutlich gezeichneten Lichtrand, welcher den Conturen des leuchtenden Gegenstandes folgt, unterscheiden neben 2) einen äusseren weniger deutlich begrenzten Hof.

Lord Lindsay und Cowper Ranyard, welche die Störungen bei astronomischen Photographien durch Irradiation studirten[24]), erläutern diese Erscheinungen durch die Fig. 26 bis 28. Fig. 26 wäre das ganz correcte Bild des Gegenstandes; Fig. 27 zeigt das überexponirte Bild desselben mit dem inneren Lichthof (welcher das Bild unscharf macht) und den allmählig verlaufenden äusseren Lichthof. Der äussere Lichthof erscheint nur, wenn man die Aufnahmen auf polirten farblosen Glastafeln vornimmt; werden Platten auf Ebonit, gelbem Glas oder mattgeschliffenem rückwärts mit schwarzem Lack bedeckten Glas hergestellt, so verschwindet der äussere Lichthof

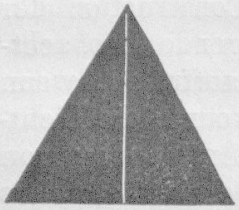

Fig. 26.

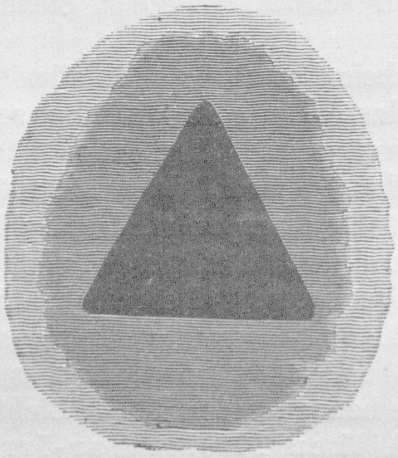

Fig. 27.
Irradiations-Erscheinungen.

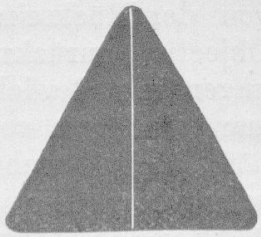

Fig. 28.

völlig; er rührt demnach von Reflexen von der Rückseite der Glasplatte her. Fig. 28 zeigt das Bild des (durch diese Behandlung vom äusseren Lichthof befreiten) Gegenstandes. Der innere deutlich hervortretende Irradiationsrand bleibt aber zurück und rührt von der Unvollkommenheit der optischen Instrumente her[25]).

Die Irradiations-Erscheinungen untersuchte Angot[26]) speciell zu den Zwecken der messenden Astronomie. Er erzeugte Daguerreotypen — wo also Reflexe von der Rückseite, wie sie bei Glasplatten vorkommen, nicht eintreten können — eines Objectes, das aus zwei gleichen durch einen

22) Phot. News. 1875. S. 357.
23) Phot. News. 1881. S. 578.
24) Nature. VI, S. 253. Fortschritte d. Physik. 1872. S. 435. Phot. Corresp. 1872. S. 198.
25) In der That verschwindet der innere Lichthof bei Platten von gelbem Glas, wenn man unmittelbar über die empfindliche Platte ein undurchsichtiges Lineal legt und das Bild eines glühenden Platindrahtes darauf wirft. Hierbei wird der Einfluss durch die Unvollkommenheit der Objective beseitigt (Lindsay und Ranyard a. a. O.).
26) Journ. de Phys. VI, S. 233. Beibl. z. d. Annal. d. Phys. und Chemie. 1877. I, S. 563.

dunklen Zwischenraum getrennten Rechtecken bestand. Genaue Messungen der unter verschiedenen Umständen erzielten Abbildungen lieferten ihm im wesentlichen folgende Resultate:

1) Die Intensität des Lichtes steigert die Ausbreitung des photographischen Bildes. Dieselbe kann aber bei geringer Lichtstärke sogar hinter der wirklichen zurückbleiben.

2) Die Dauer der Belichtung wirkt im gleichen Sinne, wie die Intensität. Es findet aber keine Proportionalität zwischen beiden Grössen statt.

3) Mit der Empfindlichkeit der Platte wächst die Irradiation gleichfalls.

4) Bei Verkleinerung der Objectivblende und gleichzeitiger entsprechender Vermehrung der Lichtstärke wurde nachgewiesen, dass die Irradiation um so bedeutender ist, je kleiner die Blende.

5) Eine Vorbelichtung der Platte übt auf die Grösse des Bildes einen Einfluss aus. Auf bereits belichteten Platten entsteht ein kleineres Bild (kleinere Irradiation) als auf frischen.

Die Erklärung aller dieser Erscheinungen findet Angot in der Beugung der Lichtstrahlen an den Rändern des Objectives, worin ihm Weinek beistimmt[27]) und Stokes[28]) gibt an, dass die photographischen Objective wohl auf Gelb und Violett corrigirt sind, aber nicht für rothe Strahlen etc., welche als schwacher Lichtsaum um das eigentliche Bild auftreten.

V. Eine eigenthümliche Art von Hofbildung, welche auf eine chemische Ursache zurückzuführen sind, zeigt sich im nassen Collodion-Verfahren mit saurer Eisen- oder Pyro-Entwickelung; dieselbe beruht auf einer seitlichen Ausdehnung oder auch Verschiebung der chemischen Zersetzung der Silbersalze (sog. Extension der chemischen Einwirkung s. dieses Heft S. 24).

Folgendes Experiment wird die Sache klar machen:

Stellt man eine Camera auf einem weissen Papierbogen scharf ein und zieht beim Aufnehmen den Cassettenschieber successive auf, so dass die Platten streifenweise, z. B. um 5, 10, 15, 20, 25, 30 Secunden u. s. w. belichtet worden ist und entwickelt (nasses Collodion-Verfahren), so erhält man eine Platte, in der jeder einzelne den Streifen sich als ungleichmässig gefärbt darstellt. Die Seite, welche nach den kürzer belichteten Theilen hin liegt, erscheint nämlich dunkler, die andere heller[29]).

Der Grund mag der sein, dass die stärker belichteten Streifen sehr viel Silber anziehen und somit weniger für die benachbarten, schwächer belichteten Theile überlassen, während jene Seiten, welche noch kürzer belichtete Streifen zur Nachbarschaft haben, mehr Silber in der darüberfliessenden Lösung vorfinden.

27) Weinek schreibt in seinem Werke „Die Astronomie in der messenden Photographie“ 1879: „Eine dem Astronomen wohlbekannte Thatsache ist, dass bei ruhiger Luft und starker Vergrösserung das Bild eines Sternes im Focus von Refractor oder Teleskop kein Punkt, sondern je nach grösserer oder kleinerer Oeffnung des Objectives ein kleineres oder grösseres Scheibchen ist, umgeben von hellen Ringen, die bald bis zur Unsichtbarkeit abtonen (Beugungsringe). Betrachtet man statt des Lichtpunktes eine Lichtlinie, so treten zu beiden Seiten derselben ähnliche Helligkeits-Maxima und Minima auf, gegen die Enden zu aber tont die Helligkeit des Bildes ab und sinkt darüber hinaus stetig bis zum Werthe Null. Denken wir uns die Lichtlinie successive breiter werdend, so hören die Maxima und Minima endlich auf sich zu unterscheiden und die Abtonung wird eine continuirliche, wie an den Enden der erwähnten Lichtlinie. Diese Umstände zeigen sich nun auch bei dem Bilde einer leuchtenden Scheibe, also der Sonne.“ Dies wirkt auf die Durchmesser der Sonnenscheibe ein, so dass die Photographien variable Durchmesser erhalten (vergl. auch Hasselberg, „Bearbeitung der photogr. Aufnahmen im Hafen Possiet“ 1877).

28) Proc. Royal. Soc. Bd. 34. S. 63. Naturforscher. 1882. S. 388.

29) Phot. Mitth. 1869. Bd. 6, S. 27.

Nimmt man eine ganz dunkle Scheibe auf mässig hellem Hintergrund auf, so erscheint ein heller Rand um den dunklen Gegenstand — also eine dem eigentlichen Lichthof entgegengesetzte Erscheinung. Fig. 29 zeigt das Bild einer hell beleuchteten Scheibe auf dunklem Grund (die Figur stellt eine positive Copie nach dem mit Lichthof behafteten Negativ dar). Fig. 30 zeigt aber den hier erwähnten hellen Rand um dunkle Gegenstände. Man hat auch bemerkt, dass sich ein Lichtschein um eine Person abbildete[30]).

Fig. 29.

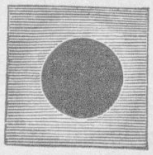

Fig. 30.

Hof-Bildung.

Der Grund dieser beim nassen Collodion-Verfahren mitunter auftretenden Erscheinung liegt darin, dass sich an den Kanten der durchsichtigen Stellen dichtere Silberniederschläge ausscheiden. Der Ueberschuss an Silbernitrat, welcher an den durchsichtigen Stellen bei der Entwickelung disponibel bleibt, lagert an den zunächst liegenden Partien Silbermoor reichlicher ab, als im Innern der hellen Fläche (Fink und Schrank[31]). Dieselbe Erklärung gibt Marlow[32]), welcher diese Erscheinung „mechanische Halation“ nennt.

VI. Ueber die seitliche Verbreiterung des Bildes während der Entwickelung s. Heft 6, Cap. 3, S. 24.

30) Riewel, Phot. Corresp. 1868. S. 51.
31) Phot. Corresp. 1868. S. 51.
32) Phot. Archiv. 1868. S. 249.

ACHTES CAPITEL.

DIE DAGUERREOTYPIE.

Literatur:

Die erste Mittheilung über Daguerre's Erfindung machte Arago der französischen Academie der Wissenschaften am 7. Januar 1839; die vollständige Veröffentlichung geschah am 19. August 1839, worüber sich in den Comptes rendus ausführliche Berichte vorfinden. Vergl. auch Arago's „Sämmtliche Werke". — Daguerre, Historique et description des procédes du Daguerreotype et du Diorama. Paris, Susse frères. 1839. — A. Martin, Repertorium der Photographie. 1846 und 1848. — Lerebours, Traité de Photographie. 1843. — Uhlenhut, Practische Anleitung zur Daguerreotypie. 1845. — Pauly, Gegenwärtiger Standpunkt der Daguerreotypie. 1843. — Albinus, Der vollkommene Daguerreotypist. 1844. — Gaudin et Lerebours, Derniers Perfectionnements apportés au Daguerreotypie. 1842. — Gaudin, Instruction pour le Daguerreotype. 1844; 1852. — Baxter, Photography. 1843. — Buron, Description de Daguerréotype. 1842. — Chevalier, Daguerreotypie. 1844; 1854. — Dörffel, Beschreibung des Daguerreotyps. 1843. — Fischer, Photogenic manipulation. 1843. — Haley, The Daguerreotyp. operator. 1854. — Snelling, The history and practice of the art of photography. 1849; 1850; 1859. — Lüdgers, Das Daguerreotyp. 1839. — Valicourt, Photographie sur métal etc. 1851.

Obschon das Daguerreotyp-Verfahren als veraltet gilt, soll es hier dennoch beschrieben werden. Die Daguerreotypen zeigen eine Zartheit, Feinheit und Naturwahrheit, wie sie durch kein anderes Verfahren übertroffen wird. Allerdings ist die geringe Empfindlichkeit der Platten hinderlich, das Betrachten der Bilder beim reflectirten Licht unangenehm; die Correctheit der Zeichnung, die Abwesenheit jeder unregelmässigen Verzerrung der Schicht, welche sonst oft eintritt (s. dieses Heft S. 25), ist bei den Daguerreotypen unerreicht. In der messenden Astronomie, sowie in der Heliogravüre wird man vielleicht einst auf sie zurückkommen.

I. Zur Theorie des Daguerreotyp-Verfahrens.

Die älteste Theorie der Entstehung des latenten Lichtbildes auf Daguerreotypplatten, sowie dessen Entwickelung mit Quecksilberdämpfen bestand darin, dass man annahm, „das Jodsilber wird im Lichte zu metallischem Silber reducirt, dieses nimmt Quecksilberdämpfe unter Bildung eines weissen, matten Silberamalgams [1]) auf und bildet die weissen Stellen, während das unveränderte Jodsilber beim nachfolgenden Fixiren entfernt wird."

1) Dass die Bildstellen in der That Quecksilber (in Form von Tröpfchen) enthalten, ist zweifellos. Brongniart mass 1839 sogar microscopisch diese Kügelchen und fand einen Durchmesser von 0,08 mm. Claudet zeigt, dass das Queck-

Diese Ansicht hatte Arago 1839, kurz nachdem er Daguerre's Verfahren kennen lernte, ausgesprochen[2]; später Bayeux[3] u. A. Die dunklen Stellen glaubte man durch die Politur des Silbers hervorgebracht und Schwerd und Eisenlohr[4] gaben an, dass in der That eine Daguerreotypie positiv erscheine, wenn man das Bild eines dunklen Gegenstandes darauf reflectirt, dagegen negativ, wenn man das Bild eines hellen Gegenstandes reflectirt.

Eine mit Jod geräucherte Silberplatte (Daguerreotypplatte) erleidet, wie Donné 1839 fand[5], durch Lichtwirkung eine bedeutende Aenderung der Structur, indem die vom Licht getroffenen Stellen pulverig werden und durch sanftes Reiben mit Baumwolle sich entfernen lassen, (Donné) und auch Schultz-Sellack beobachteten eine rein physikalische Veränderung jodirter Schichten von metallischem Silber (vergl. 1. Theil, S. 15 und 16). Claudet und Gaudin machten gleichfalls diesbezügliche Beobachtungen[6].

Donné stützte darauf seine mit der ursprünglichen Arago'schen Theorie in Widerspruch stehende Theorie der Entstehung des latenten Lichtbildes; er nahm an, durch die Lichtwirkung werde der Zusammenhang der Jodsilberschicht gelockert (pulverig), so dass die Quecksilberdämpfe bis zur metallischen Silberplatte eindringen, während die nicht belichtete Jodsilberschicht in Folge ihrer gleichmässigen Dichte das Silbermetall vor der Einwirkung der Quecksilberdämpfe schützt. Dieser Theorie trat in der Hauptsache Claudet bei, wie in der Note 6 ausgeführt ist.

Vergleichen wir damit die interessanten Versuche Moser's über die Theorie des Daguerreotypprocesses[7]. Er erklärte, die Lichtwirkung auf Daguerreotypplatten sei kein chemischer Process und die dadurch bewirkte Condensation von

silber wirklich vom Bilde beim Erhitzen in hinreichender Menge verflüchtigt werden kann, um ein zweites darüber gelegtes latentes Bild zu entwickeln. — Trotzdem wiegt das aufgenommene Quecksilber sehr wenig. Pelouze fand, dass eine entwickelte und fixirte Daguerreotypplatte weniger wiegt, als zu Beginn der Operation; beim Fixiren wird also jedenfalls mehr Silber entfernt, als Quecksilber dazu kam.

2) Gelegentlich Arago's Bericht über Daguerre's Verfahren (s. Lerebours, Historique et description du Daguerréotypie. 1839. S. 19).

3) Journ. Chemie médicale. 1840. Nr. 1. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 76, S. 120.

4) Augsburger Allgemeine Zeitung. 4. Oct. 1839. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 74. S. 201.

5) Compt. rendus 1839. Bd. 9, S. 376.

6) Claudet fand, dass die Oberfläche einer Jod-Daguerreotypplatte durch Belichtung geändert wird, indem sich ein weisser Niederschlag erzeugt, der in unterschwefligsaurem Natron nicht verschwindet, mit dem Microscop untersucht das Aussehen von lichtbrechenden Krystallen hat und mit blossem Auge besehen, die Erscheinung eines positiven Daguerreotypbildes macht. Man kann durch die verlängerte Einwirkung des Lichtes allein (ohne Quecksilber) Bilder erhalten, welche dasselbe Aussehen haben, wie jene unter Quecksilberdampf entwickelten. (Von Gaudin bestätigt; Jahresber. f. Chemie. 1848. S. 225.)

Das reine Sonnenlicht führt in beiläufig 2 bis 3 Sekunden die sichtbare Zersetzung des Jodbromsilbers herbei, indem der weisse Niederschlag entsteht. Lange aber bevor der Lichteindruck sichtbar ist, kann man mit Quecksilberdampf das unsichtbare Bild entwickeln, nämlich in $^1/_{1000}$ Sekunde. Claudet meinte, beide Processe seien verschieden; indem nach sehr kurzer Licktwirkung wohl schon eine Attraction für Quecksilberdämpfe vorhanden sei, welche aber durch rothe oder gelbe Strahlen wieder aufgehoben werden könne; nach 2 bis 3 Secunden aber trete die sichtbare Veränderung (Zersetzung) des Jodsilbers ein und dies sei die Basis des eigentlichen Daguerreotypprocesses. (Philosoph. Magaz. Bd. 32, S. 199. Fortschritt d. Physik. 1848. S. 194; Jahrb. für Chemie. 1848. S. 225; Liverpool phot. Jour. 1857. 364; Kreutzer, Jahresber. 1857. 473.)

7) Poggendorff's Annal. d. Physik. 1842. Bd. 56, S. 177; Bd. 57, S. 1 und 23; Bd. 58, S. 105; Bd. 59, S. 155.

Dampf ganz analog wie die Hauchbilder (ausführlich I. Th., S. 29). Moser[8]) fand nämlich, dass Licht nicht nur die Condensation von Quecksilberdampf, sondern auch von Wasserdampf bewirkt, welcher letztere allerdings rasch wieder verdunstet; auch Wasserdämpfe kehren das Bild um, ähnlich wie Quecksilber. Auch reines Silber, Kupfer, Glas verändern sich im Lichte nach 1 bis 2 Stunden derartig, dass man Bilder durch Quecksilber, Jod oder Wasserdampf erhält; allerdings muss man unverhältnissmässig länger als mit Jodsilber belichten (vergl. I. Th., S. 29).

Diesen Theorien nähert sich jene von Besseyre, welcher glaubte, das Jodsilber werde durch das Licht in einen anderen Molecularzustand („in einen isomeren Körper") übergeführt, welcher Quecksilberdämpfe verdichtet[9]). Testelin nahm eine moleculare Aenderung des Jodsilbers an und suchte die Attraction von Quecksilber als ein elektrisches Phänomen zu erklären[10]) (vergl. II. Th., S. 23).

Später wendete man sich namentlich in Folge der Untersuchungen von Choiselat und Ratel im Jahre 1843 wieder von der Annahme der physikalischen Lichtwirkung ab und nahm wieder an[11]), dass das Silberjodid der Daguerreotypplatte chemisch zersetzt werde und zwar 1) unter Bildung von Silberjodid, während Jod ausgeschieden wird und von der Silberplatte wieder aufgenommen wird. ($2\,Ag\,J = Ag_2J + J$). 2) Silberjodid bildet nach Choiselat und Ratel in Berührung mit Quecksilberdampf, Quecksilberjodür und metallisches Silber ($2\,Ag\,J + 2\,Hg = Hg_2\,J_2 + 2\,Ag$). Danach würde also auch das nicht belichtete Jodsilber durch Quecksilber zersetzt, aber in anderer Weise, als das Subjodid; 3) Silbersubjodid bildet nämlich in Berührung mit dem durch die vorhin erwähnte Reaction entstandene Quecksilberjodür, metallisches Quecksilber und Silber ($2\,Ag_2\,J + 2\,Hg_2\,J_2 = 3\,Hg\,J_2 + Hg + 4\,Ag$).

Die nicht belichteten Stellen bestehen nach dem Behandeln mit Quecksilberdampf aus Quecksilberjodür und feinzertheiltem, schwarzem metallischen Silber. Bei den belichteten Stellen wirkt aber das durch Wechselwirkung von dem auch hier noch in kleiner Menge vorhandenen Silberjodid[12]) entstandene Quecksilberjodür auf das durch die Lichtwirkung entstandene Silbersubjodid und bildet nun Silber und Quecksilber, welche sich zu einem weissen Amalgam vereinigen. Beim Fixiren mit unterschwefligsaurem Natron löst sich das Quecksilberjodid ganz auf und lässt an den Lichtstellen weisses Silberamalgam zurück; an den Schattenstellen löst es das Quecksilberjodür auf[13]) und dunkles fein zertheiltes Silber bleibt zurück.

Mit der Annahme einer chemischen Zersetzung im Lichte lässt sich auch die Thatsache erklären, dass das Jodsilber der Daguerreotypplatten nach längerer Lichtwirkung unlöslich in unterschwefligsaurem Natron; durch die Theorie der physikalischen Aenderung des Jodsilbers lässt sich dieses Factum nicht erklären.

Becquerel legt aber in seinem Werke „La lumière" 1868. (Bd. 2, S. 175) wieder grossen Werth auf die physikalische Theorie, unter Anderem, weil die Condensation von Quecksilber viel grösser ist, als der Quantität des entstandenen Silbersubjodids entsprechen würde. Auch Hardwich nahm eine moleculare Umwandlung (keine chemische Zersetzung) des Jodsilbers an[14]).

8) Moser führt als Beweis den Versuch Draper's an, der eine jodirte Silberplatte mit feuchtem Stärkepapier in die Sonne brachte; die Jodsilberplatte wurde dunkelgrün, verrieth aber nicht die geringste Spur freies Jod (Poggendorff's Annal. Bd. 56, S. 190).

9) National, 2. Okt. 1839; Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 74, S. 199.

10) Testelin, Essai de théorie sur la formation des images photographiques rapportée à une cause electrique 1860. Daselbst wird angenommen, die Molecüle des Jodsilbers erhalten eine electrische Polarität und das Quecksilber schlägt sich auf den afficirten Partien nieder, wie ein leichter Körper von einer electrischen Fläche angezogen wird.

11) Compt. rend. 1843. Bd. 16, N. 25; Bd. 17, N. 4. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 89, S. 311 und 359.

12) Nach Choiselat und Ratel hängt die Güte des Daguerre'schen Bildes davon ab, dass auch an den Lichtstellen sich noch ein wenig eingesetztes Silberjodid vorfindet.

13) Und zwar unter Spaltung in Quecksilberjodid und metallisches Quecksilber, so dass minimale Spuren von Quecksilber erst beim Fixiren an den Schattenstellen gelangen.

14) Hardwich's Manual der phot. Chemie. 1863. S. 37.

Verfasser glaubt, es dürfte vielleicht sowohl eine chemische als physikalische Lichtwirkung im Vereine das Daguerreotyp erzeugen.

Dämpfe von Jod, Chlor oder Brom zerstören das latente Lichtbild der Daguerreotypplatte vollständig; nach dieser Behandlung entwickelt eine exponirte Platte mit Quecksilberdampf kein Bild mehr. Selbst wenn das Licht schon so stark gewirkt hatte, dass sich die Schicht dunkel färbt, zerstört Jod etc. die Entwickelungsfähigkeit des Bildes (Gaudin[15]). G. Shaw und Percy, welche sich eingehend mit dieser Erscheinung beschäftigten[16]), fanden, dass eine Daguerreotypplatte, auf welcher durch diese Behandlung das Lichtbild zerstört wurde, wieder geeignet ist, ein Lichtbild aufzunehmen, welches sich mit Quecksilber entwickeln lässt.

Diese Erscheinung erklärt sich ungezwungen durch die Annahme, das Silberjodid (AgJ) geht im Licht in Silberjodid (Ag_2J) über und wird durch Jod wieder in das normale Jodid ($Ag_2J + J = 2AgJ$) übergeführt. Dagegen ist die Thatsache schwer zu erklären, dass eine exponirte Daguerreotypplatte nach mehrmaligem Anhauchen im Quecksilberdampf kein Bild mehr entwickelt, wie Daguerre[17]) beobachtet hatte.

Hier ist noch ein Beispiel zu erwähnen, dass eine versilberte und bromirte Platte sich rein chemisch entwickeln lässt:

Eine Kupferplatte mit Cyansilberkalium versilbert und mit Kupferbromid (5proc. Lösung durch einige Minuten) sensibilisirt, getrocknet und unter einem Negativ oder in der Camera 5 bis 6 mal länger als eine nasse Collodionplatte exponirt, dann mit alkalischem Pyrogallol- oder Oxalat-Entwickler entwickelt und mit Cyankalium fixirt, gibt ein gutes Positiv (Waterhouse[18]). Auch auf einer gewöhnlichen Kupferplatte (ohne Versilberung) erhält man bei dieser Behandlung Bilder. In diesem Falle ist nun die Annahme einer chemischen Lichtwirkung zulässig; allerdings liegen hier keine eigentlichen Daguerreotypplatten vor. Dass sich aber eine gewöhnliche Daguerreotypplatte mit Pyrogallol entwickeln lässt, hatte schon Kingsley gezeigt[19]).

II. Die Ausübung des Daguerreotyp-Verfahrens.

A. Wahl der Metall-Platten und Reinigung derselben.

Das Material, worauf das Daguerreotyp erzeugt wird, ist entweder eine Silberplatte[20]) oder zumeist eine stark versilberte Kupferplatte[21]); auch Silberpapier[22]).

15) Compt. rend. 1841. Bd. 1, S. 1187. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 81, S. 362.

16) Philosoph. Magazine. Dec. 1843. Hunt's Photography. 1851. S. 192.

17) Comptes rendus 1843. 11. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 88, S. 133.

18) Bull. Assoc. Belge de Phot. 1882. S. 349. Phot. Mitth. Bd. 19, S. 21. Phot. News. 6. April. 1882.

19) Nach Simpson's Bericht in Phot. News. 1865. Sept. S. 421, und Reisig's Referat in Phot. Corsesp. 1866. S. 87. Kingsley nahm eine exponirte Daguerreotypplatte und goss darüber eine Lösung von Pyrogallol (alkalisch? oder sauer mit Silbernitrat?), welche das Bild mit allen Details entwickelte.

20) Geglühtes Silberblech jodirt sich 5 mal rascher als gehämmertes (Besseyre, National. 2. October 1839. Dingler's Polyt. Journ. 1839. Bd. 74 S. 199).

21) Anfangs wurden silberplatirte Kupferplatten verwendet, nämlich sog. Silberplaqué. Jedoch erkannte man auch die galvanisch versilberten Platten als sehr brauchbar (Kilburn, Philos. Magaz. Bd. 32, S. 541; Fortschr. d. Physik. 1848. S. 196; Boué, Compt. rend. Bd. 24, S. 466) und diese fanden wegen ihrer grösseren Billigkeit später mehr Anwendung.

22) Silberfolien auf Carton (Raifé, Compt. rend. 1840. Dingler's Journ. Bd. 77, S. 159).

Die Platten sollen völlig plan sein, eine hohe Politur[23]) besitzen oder leicht annehmen und frei von kleinen Poren sein.

B. Umbiegen der Platten.

Damit die Platte das Putzbrett nicht zerreisse, müssen die Ecken umgebogen werden. Man legt dieselbe, das Kupfer nach unten, an den Rand eines Tisches, biegt mit einem scharfkantigen Instrumente die überspringenden Ecken nach innen und schlägt dieselben dann platt. Diese übrigens leicht auszuführende Arbeit lässt sich durch kleine sinnreiche Instrumente noch bedeutend erleichtern.

C. Putzen und Poliren der Platten.

Das Putzbrett (Fig. 31) besteht aus einem ebenen Holzbrettchen, welches mit Tuch überzogen ist und an seinen Ecken vier Klemmschrauben hat, welche die Platte in fester Stellung halten. Da zwei dieser Schrauben beweglich sind, kann man auf demselben Brettchen Platten von verschiedener Grösse putzen. Man muss das Brettchen fest an den Tisch schrauben, um ein ungleiches Putzen zu vermeiden. Die Häkchen, welche die Platte festhalten, sollten aus reinem Silber bestehen, damit kein fremdes Metall die Oberfläche des Silbers verunreinige.

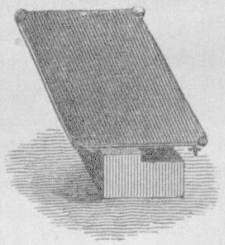

Fig. 31. Putzbrett.

Nachdem die Platte auf das Putzbrett gelegt ist, wird sie geputzt, indem man sie mit feingepulvertem Tripel bestreut. Eine Fingerspitze voll genügt für eine Viertelplatte. Man fügt zehn bis zwanzig Tropfen Alkohol von 38° hinzu und vertreibt beides auf der Platte mit einem Bäuschchen wohlgereinigter weisser und gekrempelter Baumwolle; bis die Platte trocken geworden ist. Dann nimmt man ein anderes Baumwollenbäuschen und putzt den Tripel ganz weg. Man muss sich dabei in Acht nehmen, die Platte mit schwitzenden Fingern zu berühren, und so lange das Reiben fortsetzen, bis die Baumwolle von einem metallischen Silberanflug beschmutzt scheint. Zuletzt putzt man die Platte mit frischer Baumwolle und Polirroth. Ob das Putzen gut ausgeführt ist, erkennt man beim Anhauchen der Silberfläche, welche dadurch ein feingekörntes, regenbogenfarbiges Aussehen erhalten muss und keine Spuren des Wischens zeigen darf.

Die wesentlichsten Punkte beim Putzen sind: 1. dass die Baumwolle nicht warm wird und die Hand um so viel leichter aufdrückt, je länger man geputzt hat; 2. dass beim Anhauchen kein Speichel auf die Platte fällt, weil dann das Putzen von vorn beginnen müsste.

So schwierig aber auch das Putzen der Platten erscheint, darf man doch behaupten, dass sich bei einiger Uebung eine halbe Platte recht wohl in drei Minuten vollkommen putzen lässt.

Zum Putzen der Platten wurden alle erdenklichen Stoffe vorgeschlagen. — Daguerre bestreute die Platte bei seiner alten Methode (1839) mittelst eines Muslin-Beutels mit feinstem geschlämmten Bimsstein und rieb sie mit in ein wenig Olivenöl getauchter Baumwolle wiederholt. Um das Oel zu entfernen

23) Um hohe Politur zu bekommen copirte man sorgfältig polirte Kupferplatten galvanoplastisch; oder versilberte Glasplatten, schlug galvanisch Kupfer nieder und hob die Schicht ab (Englische Patente 1852 und 1855; Power, Abridgements Specif. Patent. I, S. 20; Petitjean und Pêtre, ibid. 1, S. 44.

rieb er dann mit Bimsstein und trockener Baumwolle, hierauf mit etwas verdünnter Salpetersäure (1:16) und schliesslich nochmals mit Bimsstein. Die Platte wurde dann über einer Spirituslampe erhitzt bis die Oberfläche weisslich wurde und nochmals mit Bimsstein polirt. In einer späteren Abhandlung (Compt. rendus. 22. April 1844; Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 92, S. 284) empfahl Daguerre ein äusserst complicirtes Verfahren: Nämlich Abreiben mit Tripel, Engelroth, Quecksilbersublimat-, Cyanquecksilber-, Chlorgold- und Chlorplatin-Lösung (vergl. auch Martin's Handbuch d. Phot. 1851. S. 50). — Bimsstein wurde später als zu scharf aufgegeben und Tripel, gebranntes Knochenpulver, Wiener Kalk (gebrannter Kalk), Englischroth (Polirroth) angewendet. Man rieb meistens mit Tripel oder Knochenmehl und Olivenöl mittelst Baumwolle ab und beseitigte das Oel mittelst Wolle, Alkohol und Tripel etc., indem man darauf achtete, dass der Brei nicht eintrocknete; schliesslich wurde mit feinem Pulver und Wolle trockengeputzt. — Andere benutzten statt des fetten Oeles: Terpentinöl, Weingeist, Lavendelöl. Namentlich Lefèvre und Foucault empfahlen Poliren mit Bimsstein und einigen Tropfen nicht rectificirtem Terpentinöl und schliessliches Abreiben mit Stärkemehl. Sie verwendeten die Platten unmittelbar, ohne weiteres Poliren; die dünne zurückbleibende Harzschicht erklärten sie für günstig, d. i. als Gegenmittel gegen „Bromschleier" (Compt. rend. 1843. 2. Sem. Nr. 6. Dingler's Journ. Bd. 89, S. 421). — Die Flüssigkeiten, die nach dem ersten Abschleifen verwendet werden, haben einen Einfluss auf den Charakter des Bildes. Ver-

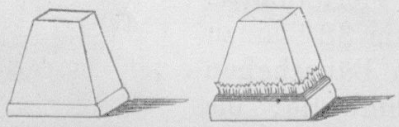

Fig. 32. Fig. 33.
Putzballen

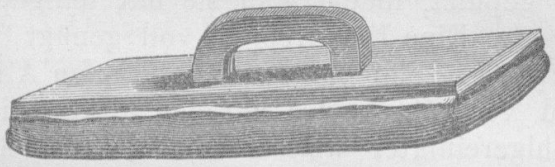

Fig 34.
Polirbrett.

dünnte Salpetersäure soll am ungünstigsten, Salpeteräther sowie Terpentinöl am besten wirken (Martin's Repertorium d. Phot. 1849. II, S. 32). — Tripel und Wasser und eine mit Filz überzogene Holzscheibe (Fig. 32 und 33) empfahl Uhlenhut (Anweisung z. Daguerreotypie. 1849. S. 10); es musste aber ein Poliren nachfolgen.

Als Platten-Putz-Maschinen verwendete man rotirende Filzscheiben oder Sammtwalzen (z. B. Monson 1854, Abridgements of Patent. Specific. Phot. 1861. S. 36; vergl. auch Bd. I, Heft V, S. 529).

Die geputzte Platte muss dann polirt, d. h. die matte Schicht muss glänzend werden. Man bedient sich dazu zweier Polirbretter (Fig. 34). Dies sind Bretter mit Handhabe, welche mit Tuch und Dammhirschleder überzogen sind. Sie sind etwas breiter als die Platte und etwa 60 cm lang.

Es ist unmöglich, eine Platte mit einem neuen Polirbrett gut zu poliren. Um dasselbe zum Poliren geeignet zu machen, überzieht man es mit einem Ueberschuss von sehr feinem Polirroth und reibt 10 bis 20 Minuten eine Platte damit. Besitzt man ein schon gebrauchtes Polirbrett, so reibt man die Platte, bis sie eine glatte schwarze Fläche zeigt. Man muss in der Längsrichtung der Platte reiben, dann in der entgegengesetzten und endlich aufhören, wo man anfing. Die Oberfläche wird darauf mit dem zweiten Polirbrett aus Dammhirschleder ohne Polirroth glänzend gemacht. Die so polirte Platte wird in einen Plattenkasten gesetzt, um noch an demselben Tage verwendet zu werden.

D. Das Jodiren der Platten.

Um die Silberplatte empfindlich zu machen wird sie den Dämpfen von Jod oder Gemischen von Jod mit Brom und Chlor ausgesetzt. Anfangs verwandte man Jod allein[24]). Später erkannte man, dass Bromjod[25]), Bromchlor[26]) oder Chlorjod[27]) empfindlichere Platten als Jod allein gibt. Diesen Dämpfen wurden die Silberplatten entweder unmittelbar[28]) oder nach vorhergegangener Jodirung[29]) ausgesetzt.

24) Bei Daguerre's erstem Verfahren (1839) wurde blos Jod allein angewendet und die Silberplatte nur Joddämpfen ausgesetzt. Die Silberplatte wird beim Jodiren zuerst gelb, dann nacheinander rosenroth, roth-violett, grünlichblau. Bei fortgesetzten Aussetzen den Joddämpfen wiederholen sich die Färbungen zweimal in derselben Reihenfolge (Schichte 2. und 3. Ordnung). Daguerre jodirte zuerst (1839) bis zum Goldgelb, später (1844) bis zu einem in's Violett stechenden Rosenroth erster Ordnung; die grünblaue Schicht ist nach Daguerre sehr unempfindlich. Nach Claudet sind die Schichten 2. Ordnung viel empfindlicher als die 1. oder 3. Ordnung (Compt. rend. 1847. Nr. 25. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 107, S. 159). — Baden in alkoholischer Jodtinctur ist schlecht, jedoch Aussetzen den Dämpfen gewässerter (weingelber) Jodtinktur sehr gut, weil die Jodirung in 1 bis 2 Minuten, nach Daguerre's Verfahren aber in 5 bis 30 Minuten, beendigt ist (Ascherson 1839, Poggend. Annal. Dingler's Journ. Bd. 75).

25) Bromjod im Daguerreotyp-Process wurde von Goddard am 12. December 1840 in einem kurzen Briefe in der „Literary gazette" erwähnt und die schnelle Wirkung des Bromjodes bekannt gemacht. Claudet las in der Royal Soc. am 10. Juni 1841 seine Note, worin ebenfalls die günstige Wirkung des Bromjodes besprochen und die genaue Zusammensetzung dieser Substanz, auf welche viel ankommt, mitgetheilt wurde. Aus diesem Grunde wurde von Manchem (aber mit Unrecht) die Priorität der Einführurg des Bromjodsilbers in die Photographie Claudet zugeschrieben.

Zur Darstellung von Bromjod trug man Jod so lange in flüssiges Brom ein, bis die ganze Masse fest wurde. 1 Theil davon in 100 Theilen Wasser gelöst diente zum Jodiren (Fortin, Technologiste. 1844. S. 356. Dingler's Polyt. Journ. Bd. 93, S. 213). Gaudin mischte Brom und alkoholische Jodtinctur.

26) Kratochwilla, October 1840 (Dingler's Journ. Bd. 81, S. 149).

27) Chlorjod wurde 1841 von Claudet (Mai 1841, Dingler's Journ. Bd. 82, S. 239), Kratochwilla (April 1841, Dingler's Journ. Bd. 81, S. 149), Godard (Februar 1841, Phot. Archiv. 1864. S. 125) empfohlen; es gibt empfindlichere Schichten als Jod allein, aber nicht so empfindliche als Jodbrom, gibt aber kräftigere Bilder als letzteres. Gute Resultate erhält man nur bei sorgfältiger Darstellung des Präparates. Am besten ist doppelt Chlorjod, welches man durch Ueberleiten von Chlor über Jod erhält bis die anfangs flüssige Verbindung erstarrt. Vor dem Gebrauch löst man in der 100fachen Menge Wasser auf. Die Lösung soll bei Gegenwart von Schwefelsäure am haltbarsten sein (vergl. Heeren, Martins Handb. d. Phot. 1851. S. 64. Dingler's Journ. Bd. 101, S. 29). Man kann damit sofort die Silberplatte bis in's Bläuliche dämpfen, aber es ist besser früher mit reinem Jod zu jodiren.

28) Z. B. Nach Fortin (Technologiste. 1844. S. 356. Dingler's Journ. Bd. 98, S. 213).

29) Sehr beliebt war es, die Platte zuerst Joddämpfen, dann erst Brom, Chlor, Bromjod, Bromchlor oder Jodchlor auszusetzen, wodurch sie empfindlicher wurde. Zu starkes Bromiren gibt einen grauweissen Schleier („Bromschleier"; Lefèvre und Foucault, Compt. rend. 1843). Die „violett" jodirte Platte wurde über Bromwasser bromirt bis sie blau wurde (Fizeau, Compt rend. 1841. Dingler's Journ. Bd. 81. S. 365). Choiselat und Ratel empfahlen 1 Th. Brom gelöst in 2 Th. Bromoform (Compt. rend. 1843. Nr. 19. Dingler's Journ. Bd. 91. S. 78). Valicourt jodirte zuerst bis Dunkelgelb und setzte dann 25 bis 30 Secunden den Dämpfen von Bromjod aus; oder jodirte rosenroth-violett und bromjodirte aber dann 60 bis 70 Secunden; das Bromjod wurde wie nach Fortin (Note 25 S. 69) dargestellt und 1 : 200 gelöst (Dingler's Journ. Bd. 93, S. 211. Technologiste. 1844). — Natterer 24. März 1841, Dingler's Journ. Bd. 81, S. 149) setzten zuers.

Sehr klare und empfindliche Platten erhält man, wenn man die Platte zuerst Jod-, dann Brom- und schliesslich wieder Joddämpfen aussetzt[30]), ein Vorgang, der 1844 von Laborde empfohlen[31]) wurde und sich bald Eingang verschaffte.

Ausser Brom und Chlor wurden noch viele andere Substanzen als Beschleuniger jodirter Platten empfohlen[32]).

Die Meinung, dass die Feuchtigkeit beim Jodiren resp. Bromiren schade, veranlasste Bingham[33]) zur Einführung von Bromkalk, Chlorkalk etc., welche sich bald allgemein einbürgerten. Dieses Verfahren soll hier auch beschrieben werden.

Die Operation des Jodirens kann folgendermassen durchgeführt werden:

Der Kasten, welcher die flüchtigen Substanzen enthält, die zum Empfindlichmachen der Platte dienen, besteht aus einer Porzellanschale mit vorspringenden Rändern und verschiebbarem Deckel aus mattem Glase, eingeschlossen in einen Holzkasten, welcher die Platte aufnimmt. Wenn man den Glasdeckel wegzieht, kann die Platte der Einwirkung von Jod- und Bromdämpfen ausgesetzt werden. Fig. 35 zeigt den Daguerre'schen Kasten

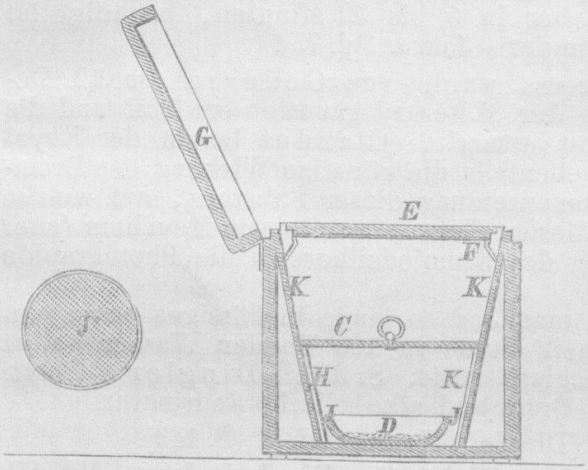

Fig. 35. Daguerre's Jodirungskasten.

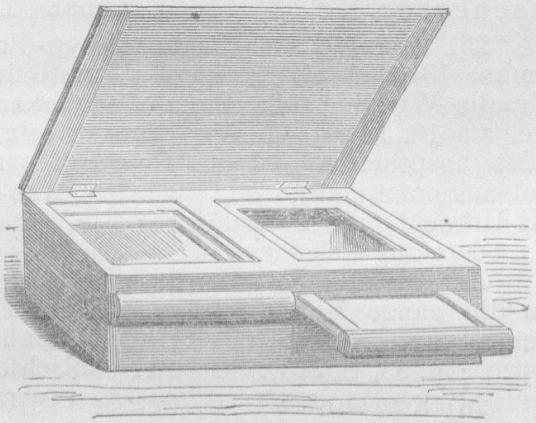

Fig. 36. Jodbromkasten.

(*E* Rahmen für die Platte, *D* Schale für Jod, *J* Gas-Stoff, um die Dämpfe zu zertheilen, *C* Deckel, um die Joddämpfe ganz abzusperren). Fig. 36

Jod- dann Chlordämpfen aus. — Es wurden auch Geheimmittel verkauft, z. B. „Wolcott's amerikanische Mischung" (Bromchlor), „Guérin's ungarische Auflösung" (Br + Cl + J) u. a.

30) Dadurch soll der sog. Bromschleier verhindert werden.

31) L'Echo du monde savant. 15. Aug. 1844.

32) Z. B. Chlorigsäure-Gas soll 180 mal empfindlicher machen (Belfield und Lefèvre, Compt. rend. 1843. Nr. 17. Dingler's Journ. Bd. 90, S. 449). — Ammoniak (30 Sec. lang geräuchert) empfohlen von Hewet (Lond. and Edinb. Philos. Magaz. Bd. 17, S. 405. Dingler's Journ. 1845) und Nothomb (Dingler's Journ. 1846. Bd. 101, S. 24). Werden jodirte Silberplatten den Dämpfen von Chlor- oder Bromschwefel ausgesetzt, bis sich die dunkelgelbe Farbe in's Röthliche verändert hat und dann in die Camera gebracht, so ist nach etwa 10 Secunden das Bild eines hellerleuchteten Gegenstandes noch nicht sichtbar; dasselbe entwickelt sich aber im Dunkeln von selbst, oder auch, wenn man die Platte erwärmt oder in schwaches Tageslicht bringt. Bei längerer Exposition in der Camera tritt das Bild schon dort hervor. Fixirt wird mit Fixirnatron oder Cyankalium (Natterer, Dingler's Journ. Bd. 125, S. 25. Fortschr. d. Phys. 1852. S. 348). Das Verfahren ist unempfindlich.

33) Philos. Magaz. 1846. S. 287. Dingler's Journ. Bd. 102, S. 225.

zeigt einen Doppelkasten mit zwei Schalen, wovon die eine Bromkalk[34]), die andere Jod enthält. Die Platte wird auf einen Holzrahmen gelegt, welcher in einem Falz sich verschieben lässt. Sie kann auf diese Weise ohne Mühe der auf einander folgenden Einwirkung von Jod und Brom ausgesetzt werden.

Die Schale muss etwas tief sein, damit eine ungleiche Einwirkung vermieden werde. Auf dem Boden der Schale wird eine Schicht von festem Jod[35]) (25 g auf eine Viertelplatte) mit einem Blatte dicken und gleichförmigen Löschpapiers bedeckt, welches sich mit Jod imprägnirt und dadurch die Einwirkung gleichmässiger macht[36]).

Nun wird die Platte auf den Holzrahmen gelegt und etwa 30 bis 50 Secunden (bis 3 Minuten) der Einwirkung des Joddampfes ausgesetzt. Man betrachtet sie von Zeit zu Zeit bei ganz schwachem Tageslicht und nimmt sie heraus, sobald sie eine goldgelbe Färbung angenommen hat.

34) Bromkalk ist eine röthe Substanz mit starkem Bromgeruch, den man nicht einathmen darf. Der Bromkalk ist keine bestimmte Verbindung, denn der Kalk kann sich nur mit der Bromwasserstoffsäure zu Bromcalcium vereinen, sondern ein blosses Gemisch aus Kalk, Bromcalcium und einer besonderen Bromverbindung, die wahrscheinlich dem unterchlorigsauren Kalk entspricht. Wir lassen hier die Bereitungsweise des Bromkalks nach Monckhoven (Handb. d. Phot. 1865. S. 42) folgen. Sie ist ähnlich der ursprünglichen Bingham'schen Methode:

Man übergiesst ungelöschten Kalk mit hinreichendem Wasser, um ihn vollständig zu löschen, dann schlägt man ihn durch ein Haarsieb und bringt ihn endlich in eine Flasche mit weitem Halse und eingeschliffenem Stöpsel. Wenn die Flasche ein Kilogramm gelöschten Kalks enthält, giesst man rasch 100 g Brom zu, dessen widerliche und gefährliche Dämpfe man sorgfältig meiden muss. Die sofort verschlossene Flasche wird einige Minuten tüchtig geschüttelt und das Gemisch 24 Stunden an einem kühlen Orte sich selbst überlassen. Dann öffnet man die Flasche und zerstösst die Klumpen mit einer Mörserkeule aus Porzellan oder Glas, um ein recht homogenes Gemisch zu bekommen. — Jetzt werden abermals 75 g Brom auf den Kalk geschüttet und alle eben beschriebenen Operationen wiederholt, bis man endlich die unter dem Namen Bromkalk bekannte röthliche Substanz erhält. Auf alle Fälle ist dabei am wichtigsten, dass man die Klumpen wohl zerstosse, um ein pulvriges Gemisch zu erzielen.

Der so bereitete Bromkalk wird in Flaschen mit eingeschliffenen Stöpseln verwahrt, die man nur öffnet, wenn man sich des Inhaltes bedienen will. Uebrigens hält sich diese Substanz auf lange Zeit.

Der Chlorbromkalk wurde früher (besonders von Le Gros) mit vielem Glück als beschleunigende Substanz verwendet.

Man erhält einen Chlorbromkalk von ausgezeichneter Wirkung, wenn man wie beim Bromkalk verfährt, aber 120 Gramm Chlorbrom zum Kilogramm Kalk setzt, indem man das erste Mal 80 Gramm, das zweite Mal 40 Gramm nimmt. Die so erhaltene Substanz sieht dem Bromkalk überaus ähnlich.

Einige Operateure bedienen sich mit Vortheil des Bromkalks und der Brommagnesia, welche sie also bereiten:

Man mischt in einem Mörser aus Porzellan
200 g kohlensaure Magnesia
mit 800 g gelöschtem Kalk.

Diese Masse wird in eine Porzellanschale mit abgeschliffenen Rändern gebracht und mit Hülfe eines mattgeschliffenen Glases, welches als Deckel dient, hermetisch verschlossen. Auf das Gemisch stellt man Uhrgläser, in welche 100 bis 150 g Brom oder Chlorbrom gebracht werden, und überlässt das Ganze auf einige Tage sich selbst. Der Kalk absorbirt nun das Brom gänzlich und verwandelt sich in eine sofort brauchbare Chlorbromverbindung.

35) Oder Jodtinctur (S. 69 Note 24), Chlorjod (S. 69 Note 27).

36) Séguier tränkte Leinwand mit Jod, brachte darüber Pappendeckel an, durch welchen das Jod auf die Platte sehr gleichmässig wirkte (1840, Dingler's Journ. Bd. 75, S. 240).

Natürlich wird dies im Sommer rascher und im Winter langsamer vor sich gehen, zumal wenn die Temperatur sehr niedrig ist.

Jetzt wird die Platte auf den Bromkalk gebracht, dessen Bereitung wir oben angegeben haben. Man lässt diese Substanz einwirken, bis sich eine violette Färbung zeigt. Dies wird etwa 20 Secunden dauern. Uebrigens lernt man aus der Praxis, wie lange das Brom einwirken muss. Bei einem allzu langen Verweilen im Bromkasten wird das Bild vom Quecksilber nur langsam entwickelt.

Bei den beiden eben beschriebenen Operationen kann ein schwacher Lichtstrahl keinen nachtheiligen Einfluss ausüben, aber bei der folgenden Operation muss vollständige Dunkelheit herrschen, weil dann die Platte die höchste Empfindlichkeit erhält. Diese Operation besteht darin, dass man die Platte abermals etwa 30 Secunden den Joddämpfen aussetzt, wodurch sie eine stahlblaue Färbung enthält. Die Platte ist jetzt lichtempfindlich und wird sofort in die Cassette gebracht[37]), um exponirt zu werden. Sie bleibt jedoch länger als eine halbe Stunde empfindlich, und Manche gaben an, dass es sogar besser sei eine halbe Stunde zu warten, bevor man sie exponirt und dass sie sogar mehrere Tage empfindlich bliebe[38]).

E. Exposition[39]).

Vergl. Empfindlichkeit der verschiedenen Processe vorliegendes Heft S. 40.

F. Entwickelung des Bildes.

Nach der Exposition wird das Bild den Quecksilberdämpfen ausgesetzt. Fig. 37 bis 38 zeigt den Daguerre'schen Entwickelungs-Kasten, Fig. 39 eine andere Form.

Ein rechtwinkliger Kasten aus Nussbaumholz hat in seinem oberen Theile einen Falz, der im Winkel von 45° geneigt ist. In diesen Falz lässt sich die Cassette *B* der Camera schieben. Etwa in der Mitte des Kastens, 15 cm von der Platte entfernt, befindet sich eine eiserne Schale *C*, welche ihn in zwei Theile theilt. Diese Schale enthält etwa 400 bis 600 g Quecksilber[40]). Darunter befindet sich eine Spirituslampe *D*, deren Flamme sich so regeln lässt, dass die Temperatur des Quecksilbers eine constante bleibt. Diese Temperatur wird durch ein Quecksilberthermometer *F*, dessen umgebogene Kugel sich in dem erwärmten Metall befindet, dessen Röhre aber aus dem Kasten hervortritt, nach aussen sichtbar gemacht. Ein gelbes Glas, welches sich an der Seite des Kastens befindet, macht es möglich, beim Scheine einer Kerze den Vorgang zu beobachten.

Man beginnt damit, das Quecksilber auf 50 bis 60° C. zu erwärmen, dann wird die Cassette mit der Platte so in den Kasten gebracht, dass das Quecksilber und die Bildfläche sich einander gegenüber befinden. Das Bild entwickelt sich gewöhnlich in zwei oder drei Minuten. Die längere oder kürzere Dauer der Entwickelung hängt von der Grösse der Platte und der

37) Daguerre rieth, die jodirte Platte nicht über eine Stunde liegen zu lassen.

38) S. Draper (Philosoph. Magaz. 1840. S. 218. Dingler's Journ. Nr. 78, S. 120).

39) Draper hatte das erste Porträt mit einer einfachen 7 Zoll-Linse im Schatten 5 bis 7 Minuten, in der Sonne 20 bis 90 Secunden belichtet. Später brauchte man im Schatten etwa 30 bis 40 Secunden.

40) Pauer benutzte eine amalgamirte Zinkplatte (Dingler's Journ. 1843. Bd. 90, S. 78).

Temperatur des Quecksilbers ab[41]). Eine Viertelplatte braucht zwei Minuten, eine ganze Platte sechs Minuten. Man soll das Hervortreten des Bildes erst nach Verlauf von 1 oder $1^1/_2$ Minuten beobachten, weil die Oberfläche desselben so empfindlich ist, dass das schwächste Licht genügt, um einen Schleier hervorzurufen. Wenn endlich die gewünschte Vollendung erreicht ist, nimmt man die Platte aus dem Kasten, um sie zu fixiren. Wenn die Expositionszeit zu lang gewesen ist, erscheint das Bild mit einem Schleier; war sie dagegen zu kurz, so haben sich allein die stark beleuchteten Theile des Gegenstandes abgezeichnet, während die Schatten nicht die nöthige Kraft zeigen (siehe unten).

Verschiedene Unreinigkeiten des Quecksilbers und Nebenbestandtheile stören die Entwickelung[42]). Anhauchen der Platte vor dem Entwickeln schadet dem Bilde sehr (Daguerre), wie Feuchtigkeit auch der Entstehung des Bildes in der Camera entgegenwirkt.

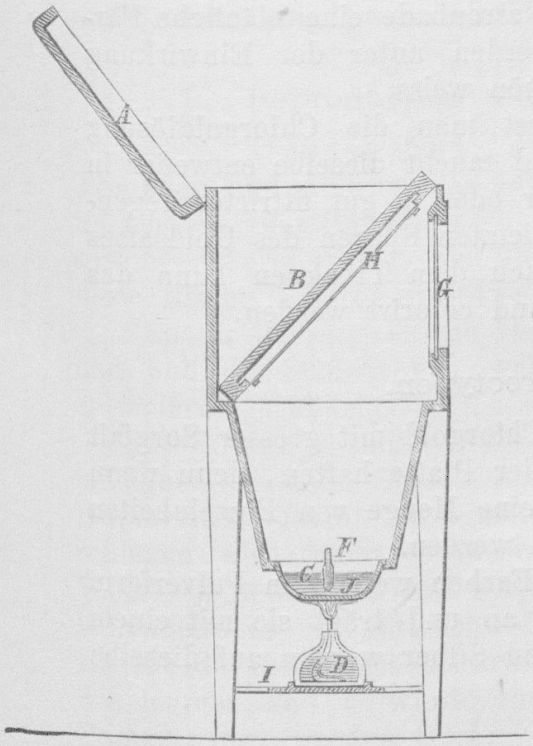

Fig. 37.

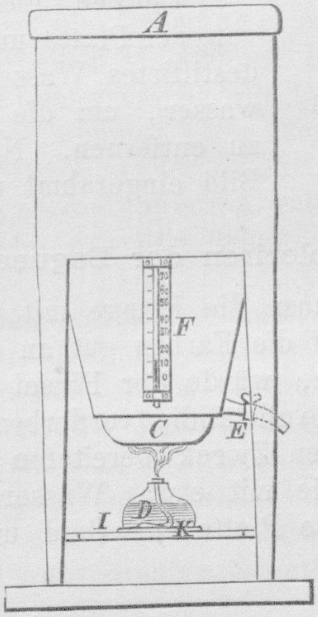

Fig. 38.

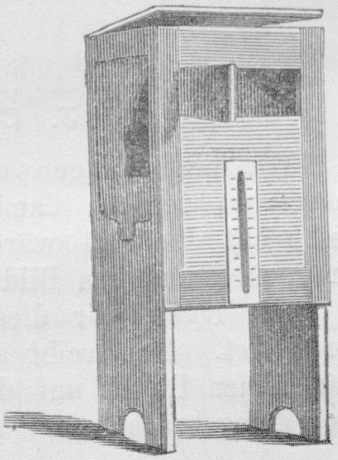

Fig. 39.

Daguerre's Quecksilberkasten.

Quecksilberkasten.

Man kann auch eine Daguerreotyp-Platte zugleich exponiren und entwickeln, wenn man in die Camera Quecksilberdämpfe bringt[43]).

G. Das Fixiren.

Fixirt wurde meistens mit unterschwefligsaurem Natron, obschon es noch andere Mittel gibt[44]).

41) Bei 10° C. dauert es 2 Stunden (Claudet, L'Institut. 1842. Bd. 10, S. 442).

42) Z. B. schadet ein Oxydhäutchen des Quecksilbers (Chevalier, Manual de Phot.). — Laborde wendet Aether im Quecksilberkasten an, welcher der Oxydation entgegen wirken soll (Bull. Soc. d'Encouragm. 1849. Dingler's Journ. Bd. 112, S. 123).

43) Claudet (1842; Dingler's Journ. Bd. 87, S. 237).

44) Daguerre gab als Fixation unterschwefligsaures Natron oder das weniger wirksame Kochsalz (in heisser Lösung) an. Gaudin: Cyansilber-Cyankalium

Die Lösung zum Fixiren wird in eine Porzellanschale gegossen und die Platte ohne Verzug eingetaucht. Gewöhnlich löst sich das Jodsilber in weniger als 5 Minuten, besonders wenn man die Platte in der Lösung auf und ab bewegt. Nach dem Fixiren spült man mit vielem Wasser ab.

H. Das Vergolden.

Das nun fixirte Bild muss noch vergoldet werden[45]). Deshalb wird es der Einwirkung einer erwärmten Goldlösung unterworfen. Die vom Abwaschen noch feuchte Platte wird auf ein wagerechtes Gestell zum Vergolden gebracht (Fig. 40), dann mit einer Lösung von Goldsalz, im Verhältniss von 1 g auf 1000 g Wasser, begossen und endlich auf der Spirituslampe stark erwärmt. Die Lichter des Bildes, welche beim Herausnehmen aus dem unterschwefligsauren Natronbade eine bläuliche Färbung zeigten, werden unter der Einwirkung dieser Lösung schön weiss.

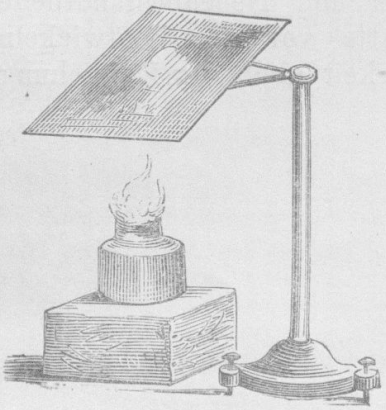

Fig. 40.

Endlich giesst man die Chlorgoldlösung von der Platte und taucht dieselbe entweder in destillirtes Wasser oder in gut filtrirtes Regenwasser, um die letzten Spuren des Goldsalzes zu entfernen. Nach dem Trocknen kann das Bild eingerahmt und colorirt werden.

J. Coloriren der Daguerreotypen.

Vor allen Dingen muss die Fixage mit Chlorgold mit grosser Sorgfalt ausgeführt werden, damit die Farben gut an der Platte haften, denn wenn dies nicht der Fall wäre, würde der Pinsel eine Menge von Einzelnheiten verwischen und das Bild vollständig verdorben werden.

Die eigens für diesen Zweck bereiteten Farben werden in Pulverform verwendet. Man reibt sie mit etwas Wasser an und trägt sie mit einem sehr feinen Pinsel auf die Platte[46]). Gold und Silber werden auf dieselbe Weise angebracht.

Compt. rend. 1853. Dingler's Journ. Bd. 91, S. 77). Prechtl fixirte durch Baden mit verdünntes Schwefelammonium, wobei nur die nicht amalgamirten Stellen grau wurden (Dingler's Journ. Bd. 76, S. 318). Draper legte die entwickelte Platte in Kochsalzlösung und berührte sie mit einem Zinkstab, wobei sofort die gelbe Farbe des Jodsilbers verschwand und das Bild fixirt wurde (Philos. Magaz. 1840. S. 217. Dingler's Journ. Bd. 78, S. 120).

45) Dies ist eine Erfindung Fizeau's; dadurch werden die Bilder haltbarer. Bevor dies bekannt war, suchte man den Schutz durch eine Dextrinschicht zu bewirken (Dumas). Fizeau empfahl 1840: 1 Th. Chlorgold und 500 Th. Wasser und 300 Th. unterschwefligsaures Natron und 500 Th. Wasser zu mischen (Compt. rend. 1840. II, Nr. 6). Fordos und Gélis erkannten das unterschwefligsaure Goldoxydulnatron („Goldsalz") als wirksames Princip und beschrieben dieses Salz genau (Compt. rend. 1844. S. 629). — Bisson vergoldete die Platten galvanisch (Compt. rend. 1842. S. 573).

46) Lechi fertigte 1842 solche Bilder an (Bull. Soc. d'Encourag. Nov. 1842. Dingler's Journ. Bd. 87, S. 79). Beard liess sich 1842 ein englisches Patent darauf geben, die Farben mit Gummi, Hausenblase etc. zu versetzen, fein zu pulvern, auf das Daguerreotyp zu tupfen und durch Anhauchen zu fixiren (London Journ. of Arts. Dec. 1842. Dingler's Journ. Bd. 87. S. 315). Jahn trug einen Harzfirniss auf und malte auf diesem (Dingler's Journ. Bd. 93, S. 217).

Hierher gehört auch Talbot's Erfindung auf Daguerreotyp-Platten mittelst einer Bleilösung und eines elektrischen Stromes farbige galvanische Niederschläge zu erzeugen[47]).

K. Wieder-Auffrischung alter Daguerreotypen.

Mechanisch zerstörte, verwischte Daguerreotypen sind nicht zu retten. Sind die Platten aber im Laufe der Zeit der fleckig geworden, in Schwefeldämpfen angelaufen oder mit einem grauen Schleier überzogen, so kann man sie vollkommen restauriren. Man benetzt die Platte und taucht sie in Cyankalium-Lösung (1 : 100); eventuell kann man stärkere oder erwärmte Cyankalium-Lösung versuchen. Man spült noch einige Minuten gut ab; ist der Schleier nicht verschwunden, so muss man mit einem Bauschen weicher Baumwolle sanft abreiben und dann auf's Neue in die Cyankalium-Lösung bringen. Endlich wird mit vielem Wasser abgespült und das Bild wird mehr oder weniger von seiner früheren Kraft wiedererlangt haben[48]).

L. Reproduction und Uebertragen von Daguerreotypen.

J. W. Draper fand, dass ein Ueberzug von Hausenblase nach dem Trocknen und Ablösen das Bild einer vergoldeten Daguerreotypie mitnimmt. Es sind auf der Hausenblasen-Folie nunmehr alle Details wiedergegeben und sowohl ein reflectirtes als durchfallendes Licht sichtbar. Draper nannte diese Bilder Tithonotypien[49]),

Später überzog er die Daguerreotypplatten galvanoplastisch mit Kupfer und hob die Schicht ab, welche das Bild trug. Die Kupfercopie konnte er neuerdings abnehmen[50]).

Becquerel hatte 1848 angegeben[51]), dass auf die mit Quecksilberamalgam bedeckten Stellen einer nicht fixirten Daguerreotyp-Platte in einem Kupfervitriol-Bade auf galvanoplastischem Wege Kupfer zuerst niederschlagen wird (nicht so rasch auf die Jodsilberfläche); man erhält auf die Weise ein detaillirtes rothes Kupferbild. — Poitevin nahm ein solches Bild, behandelte es mit unterschwefligsaurem Natron, wusch, goss eine Gelatineschicht darüber, liess erstarren und zog die Gelatinehaut ab. Es adhärirte das Kupfer und es wurde ein transparentes Negativ erhalten, welches auf Papier copirt werden konnte[52]).

Daguerreotypen können in der Camera auf empfindliche Glasplatten und dann auf Papier copirt werden — ein jetzt allgemein üblicher Vorgang.

Andere Methoden der Vervielfältigung s. Cap. „Heliogravure".

47) Talbot nahm 1841 auf diese Erfindung ein Patent (Abridgements of Specidcations relating to Phot. 1861. I, S. 5. Dingler's Journ. Bd. 82, S. 192). — Aehnliches gab Böttger an (Dingler's Journ. Bd. 77, S. 238).

48) Monckhoven's Handbuch d. Phot. 1865. Marowsky, Phot. Mitth. Bd. 11, S. 36; Bd. 14, S. 34. Phot. News. 1875. S. 545. Brit. Journ. of Phot. 1880. S. 6.38

49) Philos. Magaz. 1843. S. 365. Dingler's Journ. Bd. 88, S. 304. — Aehnliche Processe beschrieben: Edwards (Mechanic. Magaz.. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1857. S. 304) und Lefèvre (Journ. Lond. Phot. Soc. 1857. Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 303).

50) Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 91, S. 167.

51) Compt. rend. Bd. 27, S. 13.

52) Poitevin's Traité des Impressions photogr. 1883. S. 36.

M. Daguerreotypen auf Papier.

Wird Papier mit Silbernitrat[53]) oder phosphorsaurem Silberoxyd[54]) getränkt, dann mit Jod und Brom geräuchert, oder mit Bromkalium, dann Silbernitrat gebadet[55]), so entwickelt Quecksilberdampf ein negatives Bild; dasselbe geschieht auf einer gewaschenen Jodsilber-Collodionplatte[56]).

Hunt's Daguerreotypen auf Papier werden in folgender Weise dargestellt: Papier wird auf schwacher Chlorammonium-Lösung schwimmen gelassen, abgewischt, getrocknet und in schwache Silbernitrat-Lösung getaucht. Man lässt es etwas (nicht ganz) trocknen, setzt es in einem verschlossenen Gefäss Schwefelwasserstoff-Dämpfen aus, legt das dunkelbraune Papier in stärkere Silberlösung und schwefelt nochmals. Um es empfindlich zu machen, dämpft man es mit Jod oder besser badet es in einer Lösung von Jod in Jodkalium; man trocknet in der Wärme. Die Bilder darauf werden mit Quecksilberdampf oder durch Eintauchen in Quecksilberchlorid entwickelt. Ganz ähnlich erhält man Bilder, wenn man bei diesem Process Phosphorwasserstoff statt Schwefelwasserstoff anwendet[57]). Vergl. auch S. 30.

53) Bousiques, Compt. rend. Bd. 31, S. 630. Jahrber. d. Chemie. 1850. S. 195.
54) Hunt. Researches on Light. 1844. S. 90.
55) Bayard, Martin's Handb. d. Phot. 1852. S. 92.
56) Carey Lea, Phot. Archiv. 1865. S. 339. Nach Reissig entwickeln Quecksilberdämpfe auf Jodsilber-Collodionplatten nur dann ein Bild, wenn das Jodsilber bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat exponirt worden war (Phot. Corresp. 1867. S. 104).
57) Hunt's Researches on Light. 1844. S. 90. De Roth, Fortschritte d. Phot. 1868. S. 8.

NEUNTES CAPITEL.

DIE NEGATIV-PHOTOGRAPHIE AUF PAPIER ODER TALBOTYPIE.

Literatur:

Hunt, Photography. 1851. — Hunt, Manual of Photography. 1857. — Valicourt, Manuel complet de photographie. 1851. S. 224. — Blanquart-Evrard, Traité de photographie sur papier. 1851. — Le Gray, Photographie traité des procédés sur papier sec. etc. 1. Aufl. 1852, 2. Aufl. 1854. — Baldus, Concours de Photographie. 1852. — Belloc, Traité de la Photographie. 1854. — Belloc, Compendium de la Photographie. 1858. — Tillard, Nouveau procédé de Photographie. 1854. — Procédé Hardy, Nouvelle Méthode pour operer sur plaque. 1854. — Martin, Repertorium der Photographie. 1851, 1852, 1865. — Snelling, The history and practice of Photography. 1859. — Chevalier, Daguerréotypie et photographie sur papier. 1854, 1856, 1857. — Chevalier, L'Etudiant photographe. 1867. — Hockin, Practical treatise on the photographic processes on glass and paper. 1853. — La Blanchère, L'art du photographe. 1859. — Legros, Encyclopédie de la photographie sur papier etc. 1856. — Otte, Landscape photography. 1858, 1859. — Sutton, Handbook to photography on paper. 1855.

I. Die Calotypie auf gewöhnlichem Papier.

Die Negativ-Photographie auf Papier wurde von Talbot ungefähr gleichzeitig mit der Daguerreotypie erfunden. Ihrem Erfinder zu Ehren nennt man sie „Talbotypie“ oder nach Talbot's Vorschlag (wegen der schönen Resultate, nach dem Griechischen) „Calotypie“, obschon der letztere Name eigentlich ein ganz specielles Verfahren bezeichnet.

William Henry Fox Talbot's photographische Experimente datiren vom October 1833 und waren durch mangelhafte Versuche, mittelst der Camera lucida zu zeichnen, veranlasst worden. Schon 1834 machte er Versuche in der Camera obscura auf mit Silbernitrat getränktem Papier Bilder zu erhalten [1]). Er trat aber erst mit diesen Versuchen an die Oeffentlichkeit, als Daguerre's Erfindung von sich reden machte.

Ursprünglich arbeitete Talbot mit gewöhnlichem Chlorsilberpapier (oder Bromsilberpapier), welches mit Silbernitrat-Ueberschuss präparirt und

1) Abridgements of Specifications of Patents relating to Photography. 1861. S. XII. — Mayer et Pierson's La Photographie. 1862. S. 57. Ferner s. den Bericht über Talbot's Arbeiten: Philos. Magaz. 1835. Bd. 7, S. 116 und Comptes rendus. 1841. Bd. 12, S. 226.

in der Camera so lange exponirt worden war, bis das Bild sichtbar wurde; die Fixation geschah mit Kochsalz-Lösung und war sehr unvollständig[2]).

Practische Bedeutung erhielt das Verfahren erst durch die Entdeckung, dass das wenig oder nicht sichtbare Lichtbild durch Gallussäure kräftig gemacht werden kann.

Dieses Verfahren der Entwickelung des latenten Lichtbildes, bei welchem Jodsilber angewendet wurde, wurde von Talbot 1841 entdeckt[3]), beschrieben und am 8. Februar 1841 in England patentirt[4]).

Talbot kam auf dieses Verfahren bei seinen vielfältigen Proben einigermassen durch Zufall, indem er mehrere photographisch behandelte Blätter Papier, um sie auf ihre Empfindlichkeit zu prüfen, nur kurze Zeit in der Camera liess und von denen er eines, auf welchem kaum eine Spur zu erblicken war, bei Seite legte. Als er es später wieder zur Hand nahm, sah er mit Erstaunen eine vollkommen ausgeführte negative Zeichnung darauf entstanden. Glücklicherweise erinnerte er sich vollkommen der Bereitungsart dieses Blattes und er konnte somit seine Entdeckung verfolgen. Er gab ihr, wegen der überraschenden Schönheit der Resultate, den Namen „Calotypie".

Durch diese Erfindung brachte Talbot die Photographie auf Papier auf eine Stufe der Vollkommenheit, wodurch diese Kunst mit der Daguerreotypie zu rivalisiren im Stande war.

Er behandelte das Papier mit Silbernitrat und dann mit Jodkalium, wodurch die wenig empfindliche Form von Jodsilber entsteht. Kurz vor dem Gebrauche überstrich er es mit einer mit Essigsäure versetzten Lösung von Silbernitrat und Gallussäure, wodurch es lichtempfindlicher wurde. Nachher wurde es mit Wasser abgespült, getrocknet, exponirt (bei einer Blende von $\frac{f}{30}$ durch 9 bis 10 Minuten) und dann mit Silbernitrat und Gallussäure (sog. Silbergallonitrat oder gallus-salpetersaurem Silberoxyd) entwickelt.

Anfangs fixirte Talbot mit Bromkalium; in einem Nachtrags-Patent (englisches Patent vom 1. Juni 1843) gab er unter Anderem folgende Verbesserungen an: Fixiren in unterschwefligsaurer Natron-Lösung (1 : 10), Erwärmen des Papiers in der Camera durch eine untergelegte warme Eisen-

2) Hunt's Photography. 1851. S. 68. — Original-Abhandlung Talbot's: London and Edinburgh Philosophic. Magaz. März 1839. — Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 71, S. 474; Bd. 72, S. 224. — Compt. rendus Bd. 8, S. 341 und 409.

3) Philosophic Magazine. 1841. S. 88. Compt. rend. 1841. Bd. 12, S. 226 u. 1055. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 81, S. 356 und 363. Abridgements of Specifications of Patents relating to Photography. 1861. S. 4. Das ursprüngliche Verfahren war folgendes: Man bestreicht Papier mit Silbernitrat-Lösung (1 : 28), trocknet am Feuer, taucht in Jodkalium-Lösung (1 : 14) durch 2 bis 3 Minuten, wäscht und trocknet; kurz vor dem Gebrauch wird es mit Silbergallonitrat (1 Th. Silbernitrat, 10 Th. Wasser, 2 Th. Essigsäure unmittelbar vor dem Gebrauch mit gleichem Vol. von wässeriger gesättigter Gallussäure gemischt) mittelst Baumwolle bestrichen, nach $^1/_2$ Minute in Wasser getaucht, zwischen Löschpapier und endlich vorsichtig am Feuer getrocknet. Nach der Exposition in der Camera ist kein Bild sichtbar; es erscheint erst nach dem Bestreichen mit Silbergallonitrat; fixirt wurde in Bromkalium-Lösung (1 : 48) und copirt mittelst desselben Processes.

4) Dadurch, dass Talbot jedes einzelne Verfahren und jede kleine Verbesserung anfangs durch ein Patent für sich zu behalten suchte, wurden die besten Experimentatoren bewogen, ihre ferneren Versuche aufzugeben, was sehr zu beklagen ist. Erst später gab er seine Patente frei und hob dadurch diese Hemmnisse der weiteren Forschung auf.

platte (Steigerung der Empfindlichkeit), Tränken der fixirten Bilder mit Wachs, um sie durchsichtiger zu machen [5]).

Von den weiteren Verbesserungen, welche die Calotypie erfuhr, sind zu erwähnen: Blanquart-Evrard exponirte das Jod-Bromsilberpapier mit Silbernitrat-Lösung (ohne Gallussäure) befeuchtet zwischen Glasplatten in der Camera und entwickelte dann sofort mit Gallussäure [6]); dadurch erzielte er grössere Empfindlichkeit.

Anstatt das Papier mit Jodsalzen allein zu tränken wurden auch Salz-Gemische angewendet und zwar meistens Jod-Bromsalz, oder nach Cundell Jod-Chlorsalz [7]), nach Le Gray Jod-Cyan-Fluorkalium [8]); Parr setzte als Beschleuniger dem Jodbromsalz essigsaures Natron zu [9]).

Hunt zeigte, dass man auf reinem Brom-, Chlor- oder Jodsilberpapier Bilder mit Eisenvitriol hervorrufen könne (vergl. dieses Heft S. 31 und 32), und eine Art Negativ-Papier, welches unter Zuhülfenahme von Bernsteinsäure, Kochsalz und Gummi arabicum hergestellt und mit Eisenvitriol entwickelt war, nannte er Energiatyp- oder auch Ferrotyp-Papier [10]), ein mit Bromkalium und Fluornatrium erzeugtes Fluorotyp-Papier [11]). Ueberhaupt war Fluorkalium oder -natrium als Beschleuniger damals beliebt [12]). Wood jodirte 1844 das Papier mit Jodeisen-Syrup, bestrich mit Silbernitrat und exponirte feucht; das durch Doppelzersetzung entstandene salpetersaure Eisenoxydul brachte das Bild nach längerem Liegen von selbst zum Vorschein [13]); er nanute den Process „Catalysotype".

Mayall stellte Bromsilberpapier durch Baden von Papier in Bromkalium-Ammoniumlactat-Lösung und Silbernitrat her; Entwickler: Gallussäure [14]).

Ein sicheres Resultat liefert Greenlaw's Modification des Calotyp-Processes [15]): Turner's Papier oder Saxe-Papier wird für 1 Stunde in ein Bad von 1 Th. Jodkalium, 0,3 Th. Bromkalium, 20 Th. Wasser und Jodtinctur (bis zur dunkelgelben Farbe) getaucht, getrocknet und auf folgendem Silberbad schwimmen gelassen: 5 Th. Silbernitrat, 5 Th. Eisessig, 80 Th. Wasser. Nachdem die dunkle Farbe des Papiers hellgelb geworden, lässt

5) Repert. of pat. invent. Januar 1844. S. 47. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 92, S. 94.

6) Im Jahre 1847 in den Comptes rendus Bd. 24, S. 117 angezeigt. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 104, S. 32 und 275; Bd. 106, S. 365 und Bd. 107, S. 193. Martin's Handbuch der Photographie. 1851. S. 187; gute von Martin erprobte Vorschrift s. Martin's Handb. d. Phot. 1865. S. 281.

7) Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 92, S. 367, aus Philos. Magaz. 1844. Martin's Handb. d. Photographie. 1851. S. 201.

8) Le Gray, Photographie. 1852. S. 24.

9) Journ. Phot. Soc. London. 1856. S. 65. Kreutzer's Jahrber. Photogr. 1856. S. 19. Später fand Parr, dass es am besten ist, die gesilberten Papiere mit essigsaurem Natron zu behandeln (also Entstehung von Silberacetat) a. a. O.

10) Der ursprüngliche Energiatyp-Process (vom Jahre 1844) bestand in Folgendem: Bernsteinsäure und Gummischleim wurden auf Papier gestrichen, getrocknet, mit Silberlösung bestrichen, exponirt, mit Eisenvitriol entwickelt und mit Fixirnatron fixirt (Dingler's Journ. Bd. 93, S. 46). Später setzte er zur Bernsteinsäure-Mischung noch Kochsalz (Dingler's Journ. Bd. 93, S. 158; Bd. 95, S. 141). — Siehe auch Martin's Handb. d. Phot. 1851. S. 217; Hunt's Photography. 1851. S. 133.

11) Hunt's Photography. 1851. S. 135. Martin's Handbuch d. Phot. 1851. S. 217.

12) Z. B: Blanquart-Evrard, Compt. rend. 1850; ferner Le Gray, Photographie. 1858. S. 348.

13) Technologist. 1845. S. 164. Martin's Handb. d. Photographie. 1851. S. 252.

14) Phot. Mitth. 1869. Bd. 6, S. 47.

15) Nach Abney's Instruction in Photography. 1882. S. 162.

man noch 1 Minute schwimmen, wäscht in Wasser, presst zwischen Fliesspapier die Feuchtigkeit ab und trocknet. Entwickler: A. 2 Th. Gallussäure, 0,6 Th. Campher-Spiritus, 200 Th. Wasser[16]; B. 3 Th. Silbernitrat, $4^1/_2$ Th. Eisessig, 48 Th. Wasser. Auf 40 Vol. von A kommt 1 Vol. B.; entwickelt wird entweder in einer Tasse durch Eintauchen in's Bad oder durch Aufstreichen des Entwicklers.

Im letztern Falle wird das Papier nach der Exposition mit Wasser befeuchtet und auf eine Glasplatte *C* (Fig. 41) gelegt. Die Platte lehnt unter einem Winkel von 60° auf einem Holzständer *A A* und steht in einem Zinktrog. Man pinselt mit einem Dachshaar-Pinsel zuerst Gallussäure, dann Gallus-Silber-Lösung auf und streicht beständig frische Lösung nach. Mit 60 g Lösung reicht man für ein Bild von 40 × 50 cm aus. Andere Entwickler s. S. 91.

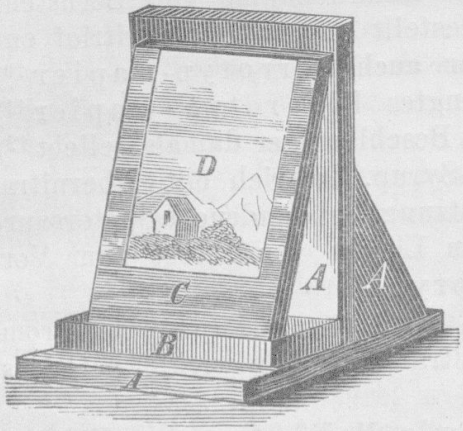

Fig. 41.

Fixirt wird nach gutem Waschen in Hyposulfit (1:16) durch mindestens eine halbe Stunde. Schliesslich wird gewachst.

Im Jahre 1850 gab Blanquart-Evrard an, dass die Bilder an Feinheit gewinnen, wenn man das Papier durch Albumin, Milchserum etc. leime[17]. Andere setzten der Jodirung Leim zu oder verwendeten Gemische von Gelatine und Stärke[18], Reis und Leinsamenschleim, Inulin[19] etc.

Humbert de Molard machte das negative Eiweisspapier dadurch empfindlicher, dass er die Porosität durch Zucker, Honig, Quittenschleim etc. erhöhte[20].

Anstatt dem Wachsen der fixirten Negative empfahl Humbert de Molard 1855: Einreiben mit einer Lösung von venetianischem Terpentin und Capaiva-Balsam in Terpentin- und Lavendelöl[21], wodurch rascher und vollständiger als mit Wachs das Transparentmachen erzielt werden kann.

16) Campher conservirt die Gallussäure.

17) Comptes rendus. 1850. Nr. 21 und 24. Dingler's Journal. Bd. 117, S. 223 und 226. Blanquart-Evrard's Traité de photographie sur papier 1851. Martin's Handb. d. Phot. 1857. S. 76. — Milchserum- oder Molken-Process: Zu filtrirtem Molken (Milchserum) wird Eiweiss gegeben, aufgekocht und 5% Jodkalium in der Flüssigkeit gelöst. Damit wird Papier imprägnirt, getrocknet und gesilbert. Aehnlich war der Eiweiss-Process. — Beide Papiere konnten nass oder trocken verwendet werden.

18) Die Anwendung von gelatinirtem Calotyp-Papier hatte Le Gray schon 1849 bekannt gemacht (s. seine Erklärung in seinem Werke „Photographie". 1854. S. 189). Le Gray's Recept (aus dem genannten Werke) war: 365 Th. einer Hausenblasen-Lösung (1:40), 33 Th. KJ, 4 Th. KBr, 2 Th. NaCl; darin bleibt das Papier $^1/_4$ Stunde. — Baldus empfahl 1852 gleichfalls gelatinirtes Papier: 10 Th. Gelatine, 500 Th. Wasser, 5 Th. Jodkalium, 25 Th. des folgenden Silberbades. Das damit überzogene Papier wird nach dem Trocknen nochmals in ein Jodkaliumbad (1:100) getaucht und getrocknet. Dann wird im Silberbad sensibilisirt (100 Th. Wasser, 6 Th. Silbernitrat, 12 Eisessig). Gallus-Entwickler (Bull. Soc. d'encouragement. 1852. Als selbständige Broschüre: Baldus, Concours de photographie. 1852). Brooke überzog Papier mit 12 Th. KBr, 8 Th. KJ, 4 Th. Hausenblase, 480 Th. Wasser, silberte mit Höllenstein-Lösung (1:10), wusch, trocknete und entwickelte mit Gallussäure (Martin's Handb. d. Phot. 1857. S. 93).

19) Le Gray, Photographie. 1854. S. 286.

20) Comptes rendus. 1850. Nr. 7. Dingler's Journal. Bd. 118, S. 32.

21) Bull. Soc. franç. 1855. S. 157.

Bayle-Mouillard benutzte die (weniger unangenehm riechende) Lösung von venetianischem Terpentin in Alkohol oder in einer Mischung desselben mit Citronenöl oder besser einer Lösung von Ricinusöl in Alkohol[22]).

Bei allen diesen Methoden wurden die Flüssigkeiten häufig mittelst Baumwoll-Bäuschchen aufgestrichen. Man bediente sich dabei entweder eines breiten Fischhaar-Pinsels oder gewöhnlicher Baumwoll-Bäuschchens oder eines Baumwoll-Pinsels, welcher in nachfolgender Weise hergestellt wird:

Man nimmt ein Bäuschchen gekrämpelter Baumwolle und macht diese auf eine Länge von 15 cm möglichst gleichmässig, faltet die ganze Masse in der Mitte zusammen und legt den Bindfaden *ab* hindurch (Fig. 42), welcher durch eine Glasröhre von 1 cm innerem Durchmesser und 12 cm Länge geschoben wird, indem man die Baumvolle nachzieht. Das Baumwollenbäuschchen wird dann am hervorstehenden Ende abgeschnitten, wie die Figur zeigt, und der Faden herausgezogen. So erhält man einen sehr reinen und wenig kostspieligen Pinsel, den man erneuert, sobald er von der silberhaltigen Lösung geschwärzt ist.

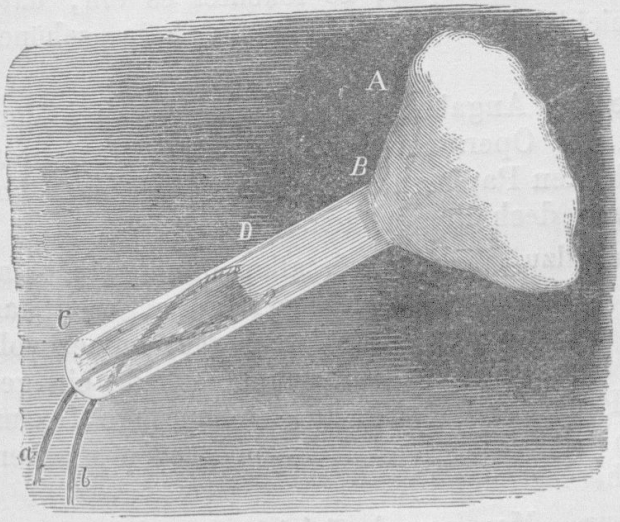

Fig. 42.

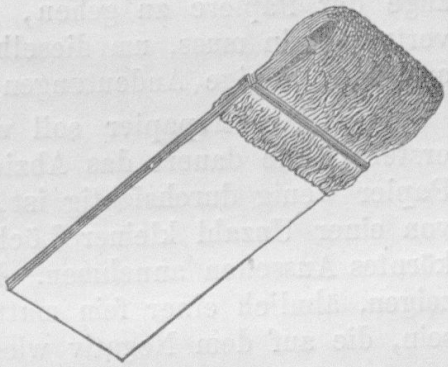

Fig. 43.

Pinsel zum Empfindlichmachen des Papiers.

Blanchard[23]) stellt einen Pinsel in nachfolgender Weise her: Ein Glasstreifen von 5 bis 8 cm Breite (Fig. 43) wird an einem Ende mit einem doppelten Stück flaumigem (wollichtem) Calico („swan's down calico") überspannt, welches mittelst eines Kautschuk-Ringes festgehalten wird.

Soll das Papier z. B empfindlich gemacht werden, legt man dasselbe platt auf einen mit mehreren Blättern Löschpapier bedeckten Tisch, indem man die Enden mit vier Nadeln feststeckt. Auf die Mitte des Blattes, welches 44 zu 55 cm gross sein mag, giesst man 15 ccm Silbernitratlösung, breitet die Flüssigkeit zuerst der Länge, dann der Breite nach aus, ohne indess die Nadeln zu berühren, die man übrigens entfernen kann, sobald die Lösung ausgebreitet ist. Damit die Nadeln keinen nachtheiligen Einfluss auf das Silbernitrat üben, legt man sie vor dem Gebrauche in ein altes Fixirungsbad mit Cyankalium, wodurch sie versilbert werden.

Die sensibilisirten Blätter werden durch Aufhängen getrocknet.

22) Bull. Soc. franç. 1855. S. 157.
23) Year-Book of Phot. for 1872. S. 109.

II. Die Photographie auf Wachspapier.

Legray führte das trockene Verfahren auf Wachspapier ein. Das Papier wurde zuerst gewachst, dann jodirt, gesilbert, gewaschen und getrocknet. Empfindlich gemachtes Wachspapier hält sich sehr lange unverändert, da das Wachs die Zersetzung der Silbersalze verzögert. Die Bilder sind allerdings nicht so fein, wie die von Glas-Matrizen; trotzdem lassen sich schöne Landschaftsbilder damit herstellen.

Noch Anfangs der Sechsziger Jahre waren die Negativverfahren auf Papier sehr zahlreich und allgemein gepflegt, aber seit der Vervollkommnung des trockenen Collodion- und Gelatineverfahrens haben sie viel an Interesse verloren, weshalb wir hier nur eine der Methoden mittheilen, welche von Nutzen für den reisenden Photographen sein kann[24]).

Auswahl des Papiers. Die Schönheit des Negativs hängt zum Theil von der Feinheit der Details, der Gleichmässigkeit der Tinten und der Sauberkeit des Bildes ab. Wenn nun aber das Papier selbst ein körniges Aussehen hat, von ungleicher Textur und unrein ist, so leuchtet es ein, dass auch bei der allergrössten Geschicklichkeit des Operateurs kein schönes Negativ erzielt werden kann.

Es ist ziemlich schwierig, genaue Angaben über die Mängel und Vorzüge der Papiere zn geben, weil der Operateur selbst mit dem Verfahren vertraut sein muss, um dieselben in den Papieren zu erkennen, die man ihm anbietet. Einige Andeutungen mögen deshalb genügen.

Das Negativpapier soll weder allzu stark, noch allzu dünn sein. Im erstern Falle dauert das Abziehen des Positivs übermässig lange, weil das Papier wenig durchsichtig ist, in dem zweiten Falle ist es fast immer voll von einer Unzahl kleiner Löcher, welche in dem Entwickelungsbade ein gekörntes Aussehen annehmen. Das Papier soll eine sehr gleichmässige Textur zeigen, ähnlich einer fein mattirten Glasplatte, und frei von grauen Flecken sein, die auf dem Negativ wieder hervortreten[25]).

Das Wachsen des Papiers. Man verschafft sich eine Schale aus Weissblech oder besser aus plattirtem Silber, deren Ränder kaum einen Centimeter Höhe haben. Diese wird in eine Zinkschale gestellt, die auf kegelförmigen Füssen ruht und mit kochendem Wasser gefüllt ist. Das Fussgestell besteht aus einem Metallrahmen, der durch vier Füsse gestützt wird, welche sich durch Schrauben verlängern und verkürzen lassen, wodurch es möglich wird, der Schale eine ganz horizontale Stellung zu geben. Sobald dies geschehen ist, stellt man eine oder zwei Spirituslampen unter die Schale, um sie warm zu halten. Dann nimmt man eine Scheibe weisses Wachs, zerschlägt sie in zwei Stücke und führt dieselben so über die innere

24) Nach Monckhoven's Handb. d. Phot. 1864. S. 151, welches im Wesentlichen mit Legray's Original-Vorschrift (Legray, Traité des procedés sur papier etc. 1854) übereinstimmt. S. auch Dingler's Journ. 1855. Bd. 136, S. 109.

25) Morgan in London bereitet jetzt ein Negativ-Papier, welches frei von Korn ist (Englisches Patent). Man nimmt feines Papier, welches durch eine Säure von Leimung befreit ist, bedeckt es dann mit einem Brei aus Asbest oder Talk mit Gelatine, Stärke oder Gummi und presst es durch Walzen bei starkem Druck. Dann wird es nochmals mit demselben Brei überzogen und wieder satinirt. Hierauf wird die zarte Fläche mit Wachs und Harz (oder Paraffin gelöst in Alkohol) polirt. Schliesslich wird die Schicht (z. B. Gelatine-Emulsion) aufgetragen. (Phot. News. 1883. S. 40. Phot. Wochenbl. 1882. S. 110.)

Schale her, dass diese mit einer sehr dünnen Schicht geschmolzenen Wachses bedeckt wird. Man breitet dann auf dem Wachse ein Blatt Papier aus, welches sofort durch Einsaugen des Wachses sehr durchsichtig wird. Wenn man bemerkt, dass eine oder zwei Stellen des Papiers weiss bleiben, drückt man diese Stellen mit einem Kartenblatt, damit das Papier den Boden der Schale berühre. Sobald das Papier vollständig mit Wachs überzogen ist, welches bei einiger Uebung in 15 bis 20 Sekunden vor sich geht, hebt man dasselbe ab und legt es auf den Tisch. Darauf wachst man ein neues Blatt und fährt so weiter fort, bis eine genügende Anzahl fertig ist.

Die Blätter enthalten jedoch einen grossen Ueberschuss von Wachs, wovon man sie befreien muss. Man verschafft sich ein gutes Löschpapier, welches sehr dick und gleichförmig ist und stark satinirt wurde. Ferner müssen zwei gute Bügeleisen zur Hand sein, welche man auf eigens dazu bereitetem Feuer heiss gemacht. Es ist aber von der höchsten Wichtigkeit, dass sie nicht allzu heiss werden. Legray empfiehlt folgende Probe. Man nimmt eins von den Eisen, dreht es um und spuckt darauf. Der Speichel muss am Eisen haften und sich rasch darauf verflüchtigen. Wenn er darauf umher tanzt, ist das Eisen schon zu heiss geworden.

Sobald das Eisen die richtige Temperatur zeigt, legt man eine Lage Löschpapier auf einen glatten Tisch und ein Blatt desselben Papiers darauf, welches man mit einem andern Blatte Wachspapier bedeckt und dann mit einem heissen Eisen darauf herumfährt. Auf diese Weise wird der Ueberschuss von Wachs absorbirt. Man ersetzt das Wachspapier durch ein anderes Blatt und fährt so lange damit fort, bis das Löschpapier kein Wachs mehr einsaugt. Dann wird es erneuert und die Operation so lange fortgesetzt, bis alle Blätter von ihrem Ueberschusse an Wachs befreit sind. Natürlich muss man das heisse Eisen nach Bedürfniss wechseln.

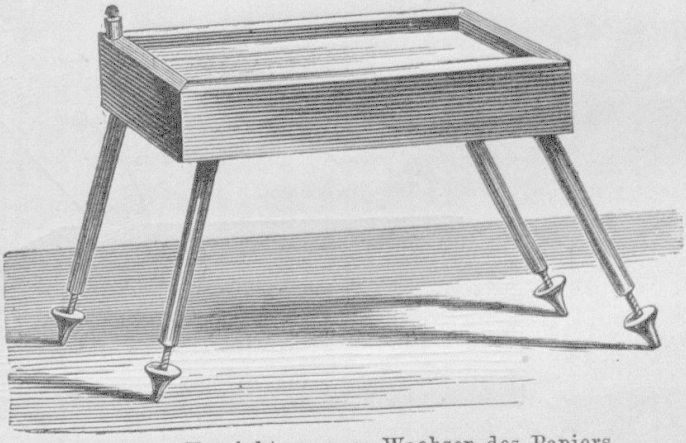

Fig. 44. Vorrichtung zum Wachsen des Papiers.

Wenn man beim Betrachten der gewachsten Blätter noch helle Flecken bemerkt, die von einem kleinen Ueberschuss an Wachs herrühren, entfernt man dieselben, indem man das Papier zwischen zwei Blätter reinen Löschpapiers bringt und sie abermals der Einwirkung des heissen Eisens aussetzt, wobei man von Zeit zu Zeit die Lage des Wachspapiers verändert, um die letzten Spuren dieser Flecken besser wegzuschaffen. Die hierzu verwendeten Blätter Löschpapier können später noch bei der ersten Operation verwendet werden.

Es muss auf zwei wichtige Punkte aufmerksam gemacht werden: Man muss mit dem Wachspapier zart umgehen, weil jede Falte einen Flecken abgiebt, den nichts mehr wegschaffen kann; und zweitens müssen die Eisen so wenig heiss als möglich sein, weil durch ein allzu heisses Eisen das Wachs des Papieres sich verflüchtigt und das Papier ein gekörntes Aussehen erhält. Auch darf man das heisse Eisen beim Wegschaffen des Wachsüberschusses

nicht auf einer bestimmten Stelle stehen lassen, weil dadurch das Papier an dieser Stelle ungleich gewachst würde.

Damit man die Wichtigkeit eines sorgfältigen Wachsens des Papieres einsehe, bemerken wir, dass ein und dasselbe Papier durch eine verschiedene Behandlung so abweichende Resultate liefert, dass man kaum glauben kann, es liege dabei ein und dasselbe Verfahren zu Grunde.

Jodiren des Papiers. Das Wachspapier lässt sich mehrere Jahre aufbewahren, weil es durch keinen äussern Einfluss verändert wird. Um ein solches Papier empfindlich zu machen, muss man es mit einer alkalischen Jodverbindung tränken, wozu sich am besten das Jodkalium eignet. Wir theilen hier die alte Formel von Legray[26]) mit geringer Abänderung nach Monckhoven mit.

In 3 l filtrirtes Regenwasser, welches sich in einem Porzellangefässe oder irdenen Geschirre befindet, schüttet man 200 g Reis und bringt die Flüssigkeit auf einige Minuten in's Kochen. Damit sie nicht teigartig wird, darf der Reis kaum aufgeplatzt sein. Die ganze Masse wird zum Filtriren auf Leinwand gebracht und während sie noch warm ist, setzt man auf jedes

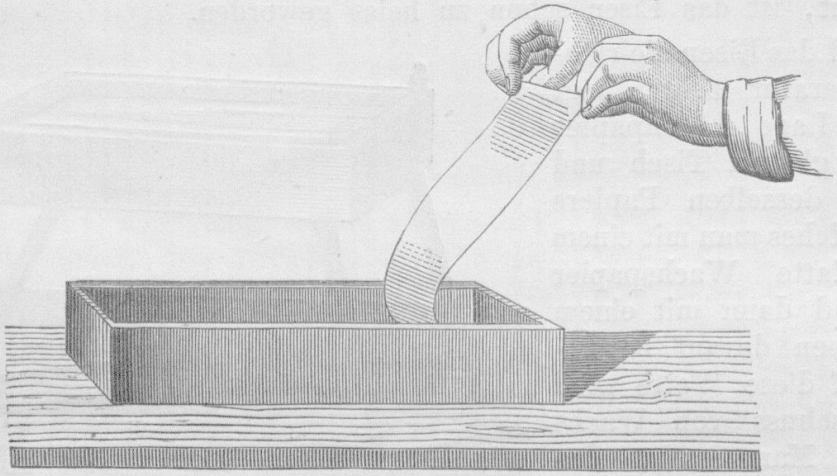

Fig. 45. Das Salzen des Papiers.

Liter 45 g fein gepulverten Milchzucker hinzu. Der Milchzucker ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, aber er löst sich vollkommen in warmem Wasser, zumal wenn er fein gepulvert ist. Die erkaltete Lösung wird so lange filtrirt, bis sie vollkommen klar geworden ist, dann setzt man auf 1 l 15 g Jodkalium[27]) hinzu. Nun ist sie zum Gebrauch fertig.

Weil das Wachspapier, seiner fettigen Natur wegen, schwierig unterzutauchen ist, muss das Jod-Bad etwas reichlich sein. Es hält sich übrigens Monate hindurch, wenn man dasselbe in vollständig gefüllten Flaschen mit Glasstöpseln aufbewahrt. Beim Gebrauch giesst man es in eine Schale aus

26) Anstatt Stärke nahm Legray auch Molken. Hierin folgte ihm Fitt (Humphrey's Phot. Journ. 1856. S. 318 Kreutzer's Jahrber. d. Phot. 1856. S. 5.) u. A. Das Molkenbad ging aber leicht in Gährung über. Blanchère benutzte Reis, Leinsamen und Gelatine. (Compt. rend. Bd. 43, S. 808. Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1856. S. 12.)

27) Andere, z. B. Crookes für sein meteorologisches Registrir-Papier bei Gaslicht nahm eine Mischung von Jodkalium und Bromkalium (4 : 3). Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1856. S. 8. Auch Blanchère u. A. zogen Jodbrom dem reinen Jodsalz vor.

Porzellan oder Weissblech, worin die Flüssigkeit etwa 3 bis 5 cm Höhe erreicht. Man bringt mehrere Blätter Wachspapier zugleich in dies Bad, wobei man das Entstehen von Blasen sorgfältig vermeiden muss, indem man das Blatt an den beiden oberen Ecken fasst, so dass es senkrecht herunter hängt und sein unterer Rand den Flüssigkeits-Spiegel berührt, biegt es dann leicht um (Fig. 45) und legt es langsam auf die Flüssigkeit nieder. Oder man fasst das Papier an zwei Enden, biegt es nach aussen (Fig. 46) und legt es allmählich auf das Bad. Dann drückt man das Blatt mit Hilfe besonders gebogener Glasröhren (Fig. 47 und 48) nach unten.

Gewöhnlich ist das Papier nach zwei Stunden vollständig jodirt. Da die Lösung mechanisch das Papier durchdringen muss, weil das Wachs ein fetter Körper ist, so entsteht dadurch nach dem Trocknen des Blattes ein körniges Aussehen, welches indess den Operateur nicht beunruhigen darf, indem dasselbe später wieder verschwindet.

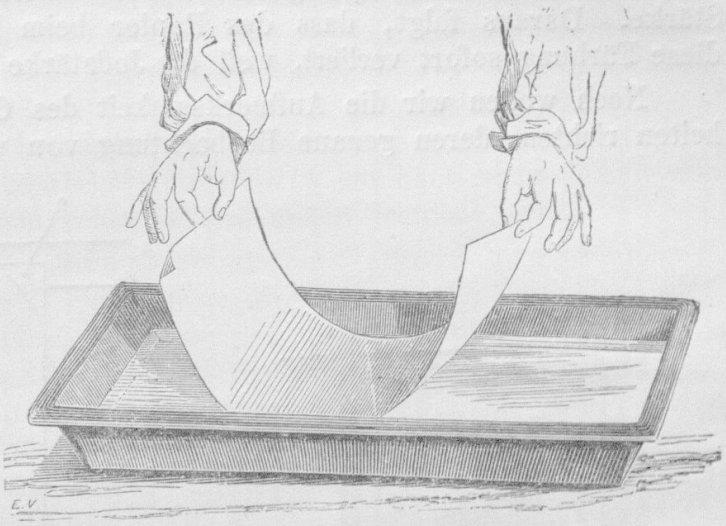

Fig. 46. Des Salzen des Papiers.

Das obere Blatt wird stets ungleich jodirt, weil es beständig aus der Flüssigkeit aufzutauchen sucht. Es darf deshalb ebensowenig wie das untere Verwendung finden. Nachdem man die Blätter aus dem Bade genommen hat, müssen sie mit Vorsicht aufgehängt werden, denn das Wachspapier bricht und zerreisst sehr leicht.

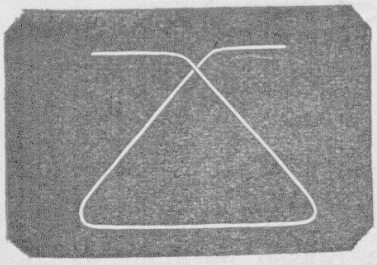

Fig. 47.

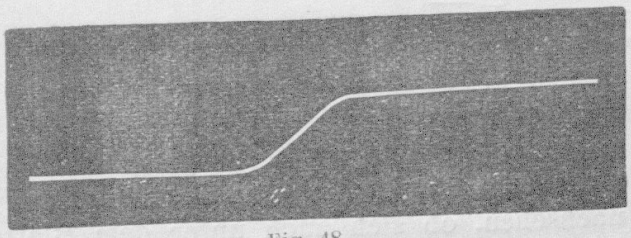

Fig. 48.

Glasstab zum Untertauchen des Papieres.

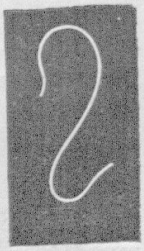

Fig. 49.
Aufhänge-Haken.

Einige Operateure bedienen sich zu diesem Zwecke gekrümmter Nadeln in Gestalt eines S (Fig. 49) und hängen das Papier an einer Ecke auf, aber dies Papier ist so zerbrechlich, dass die geringste Erschütterung des Fadens oder der Luft ausreicht, dasselbe abzureissen, wodurch es natürlich verdorben wird. Andererseits biegen sich die Seitenflächen zusammen und haften so fest an einander, dass man sie nicht trennen kann, ohne das Papier zu zerreissen, und endlich wird dies Verfahren noch besonders erschwert, wenn die Blätter von grossem Umfange sind. Man kann aber allen diesen Unbequemlichkeiten vorbeugen, wenn man sich der kleinen Holzklammern bedient. (Fig. 50). Eine andere Anordnung zeigt Fig. 51.

Man bringt dieselben an zwei Ecken an, die auf derselben Seite liegen, um so zu verhüten, dass das Blatt sich aufrolle. Endlich drückt man an

den unteren Theil des Blattes einen Streifen Löschpapier, welcher das Abtropfen befördert.

Das Jodiren des Papiers kann im Tageslichte vor sich gehen. Die jodirten Papiere halten sich ausgezeichnet gut, wenn man sie in eine wohlverschlossene Mappe legt. Sie bekommen zuweilen einen sehr starken violetten Ton, welcher vom Jod herrührt. Dies ist nämlich in den Jodirungsflüssigkeiten häufig in Ueberfluss vorhanden und bildet dann mit der Stärke des Papiers die blaue „Jodstärke".

Diese violette Färbung übt aber durchaus keinen nachtheiligen Einfluss aus, weil das Silber eine grössere Verwandtschaft zum Jod hat, als die Stärke. Daraus folgt, dass das Papier beim Eintauchen in das Silberbad diese Färbung sofort verliert, weil die Jodstärke sich in Jodsilber verwandelt.

Noch wollen wir die Aufmerksamkeit des Operateurs auf einige Einzelheiten richten, deren genaue Beobachtung von wesentlicher Bedeutung ist.

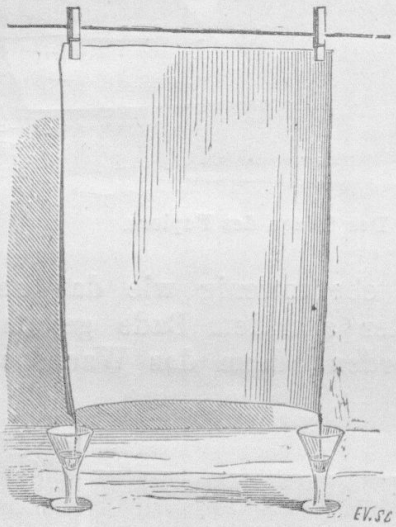

Fig. 50.

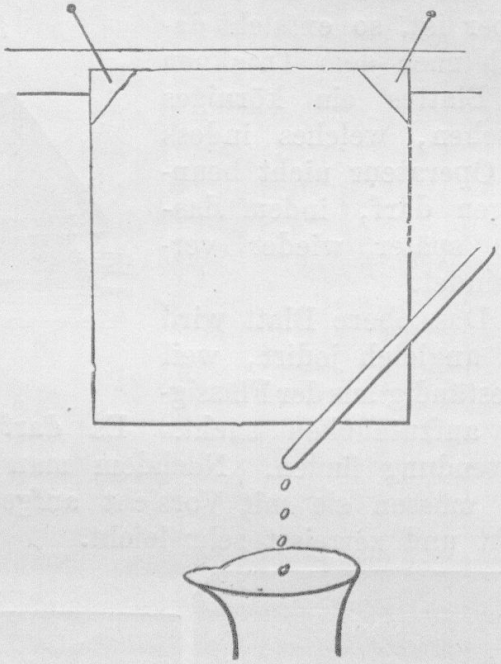

Fig. 51.

Abtropfen des gesalzenen Papieres.

1. So oft man Papier in eine Jodirungsflüssigkeit taucht, muss man sorgfältig nachsehen, ob sich auch unter dem Blatte Blasen gebildet haben, weil dadurch Flecken entstehen, indem die Lösung auf diese Stellen nicht einwirkt. Man kann dies zwar, wie oben angegeben, leicht vermeiden; wenn sie sich aber zufällig bilden sollten, muss man die Blasen durch Drücken mit einem Glasrohr zu vertreiben suchen.

2. Endlich soll man das Papier, auch wenn es nicht gewachst ist, stets nur an den Rändern anfassen. Wenn das Wachspapier jodirt ist, genügt die geringste Berührung mit den Fingern oder einem andern feuchten Körper, um dasselbe fleckig zu machen.

Empfindlichmachen des jodirten Papiers. Das Wachspapier bleibt mehrere Tage hindurch lichtempfindlich. Nichtsdestoweniger thut man besser, das Papier am Morgen empfindlich zu machen, es dann im Laufe des Tages zu verwenden und am Abend zu entwickeln. Auf diese Weise kann man sicher sein, dass unter 10 Aufnahmen 9 gelingen, zumal wenn man

eine gewisse Uebung in der Ausführung der verschiedenen Manipulationen erlangt hat, welche mit diesem Verfahren zusammenhängen. Besonders im Sommer verliert das Jodsilber leicht seine Empfindlichkeit, was sich durch einen sehr deutlichen Schleier offenbart, welcher das Bild vollständig verhüllt. Im Winter kann man das empfindliche Papier 3 oder 4 Tage aufbewahren, aber der Operateur sollte vollständig von dem Grundsatze durchdrungen sein, dass die Aufnahme um so besser gelingt, je weniger Zeit zwischen dem Empfindlichmachen und der Entwickelung verstreicht.

Wenn man das Papier in Kästen mit Chlorcalcium, wie sie oben für das positive Papier beschrieben wurden, aufbewahrt, bleibt es mehrere Wochen empfindlich.

Das Silberbad besteht aus 100 Th. Wasser, 6 Th. Silbernitrat und 6 Th. Eisessig.

Wenn man sich dessen bedienen will, giesst man so viel davon in eine Porzellanschale, dass die Flüssigkeit ungefähr 3 cm hoch steht, denn alle Bäder für Wachspapier müssen reichlich genommen werden.

Um das jodirte Papier empfindlich zu machen, ergreift man es an zwei gegenüberstehenden Ecken und indem man die Mitte an die Flüssigkeit legt, lässt man die Ecken gleichmässig niedersinken (Fig. 46) und taucht das Blatt endlich mit Hülfe eines Glasstabes vollständig unter. Wenn das Papier eine violette Färbung zeigen sollte, wird dieselbe nach und nach verschwinden und vollständig in's Weisse übergehen.

Man lässt gewöhnlich das Papier mindestens 5 Minuten in dieser Lösung untertauchen, und wenn das Blatt an die Oberfläche kommt, taucht man es sofort mit einem Glasstabe abermals unter.

Es ist ziemlich bedenklich, zwei Blätter zu gleicher Zeit in demselben Silberbade empfindlich zu machen, weil das Bild des oberen Papieres sich nach der Entwickelung auf dem untern Blatte zeigt. Dies erklärt sich dadurch, dass die Berührung der Papiere das Silbernitrat verhinderte, auf die ganze Oberfläche gleichmässig einzuwirken.

Nach dem Herausnehmen aus dem Silberbade und gehörigen Abtropfen wird das sensibilisirte Blatt in eine grosse Glas- oder Porzellanschale gelegt, die voll Regenwasser ist. Damit der Ueberschuss von Silbernitrat vollständig fortgeschafft werde, muss es wenigstens 10 Minuten darin verweilen. Dieses Waschen muss mit Sorgfalt geschehen; ja es ist sogar gut, dasselbe zu wiederholen.

Das gewaschene Blatt wird in ein Heft Löschpapier gelegt, um den Ueberschuss an Wasser zu entfernen. Man darf sich dabei aber niemals des schon gebrauchten Löschpapiers bedienen. Das noch feuchte, aber nicht mehr nasse Blatt wird nun auf einen weissen Bristolcarton gelegt. Man glättet die Ränder und klebt sie mit einer Lösung von Gummi arabicum auf den Carton. Dadurch wird das Papier beim Trocknen ausgespannt und bietet eine sehr glatte Fläche. Jedes empfindlich gemachte Blatt, welches auf diese Weise aufgeklebt ist, wird in der Aufbewahrungsmappe durch ein Blatt Löschpapier von dem vorhergehenden getrennt.

Was den Carton anbetrifft, so bedient man sich eines Bristolcartons von der Dicke eines Millimeters, dessen Umfang der innern Grösse der Cassette gleichkommt. Wenn man in vorgeschriebener Weise arbeitet, kann man sich derselben Cassetten bedienen, die beim Collodiumverfahren gebraucht werden, während das gewöhnliche Verfahren, wobei man das Papier

zwischen zwei Glasplatten bringt, besondere Cassetten verlangt. Hier mögen noch einige Andeutungen über das Empfindlichmachen folgen, welche von Nutzen sein können.

Das jodirte Papier nimmt bei jedem Eintauchen eine gewisse Silbermenge aus dem Bade weg. Um diese zu ersetzen, bereitet man sich eine concentrirte Lösung von Silbernitrat (5 Wasser, 1 Silbernitrat), wovon man jedes Mal, so oft man zwanzig Blätter, von 25 zu 32 cm, sensibilisirt hat, 20 ccm zum Silberbade setzt.

Wenn das Silberbad sich färbt, kann man nach Legray 1 Procent seines Gewichtes von gepulvertem Beinschwarz hinzufügen, welches auch ohne Nachtheil in der Flasche liegen kann, die das Silberbad enthält.

Exposition in der Camera obscura. Wenn man das Papier nach Vorschrift bereitet hat, bringt man den Carton, auf dem das Blatt ausgespannt ist, in die Cassette der Camera. Von diesem Augenblicke an muss man das empfindliche Papier sorgfältig vor Licht schützen, sonst ist das Bild unwiderruflich verloren. Man muss so viele Cassetten haben, als man Negative aufnehmen will.

Die Cassetten sind ähnlich wie die im I. Theil dieses Werkes (Heft 4, S. 387) beschriebenen; das Papier kann auch mittelst Klebwachs auf Carton geklebt werden.

Diese Mappe wird in die Cassette gebracht, welche so eingerichtet ist, dass man das empfindliche Papier von der Umhüllung befreien und gegen die Glasplatte der Cassette drücken kann. Man braucht also nur eine einzige Cassette und ebenso viele Mappen zur Aufbewahrung der Papiere, als man Aufnahmen machen will.

Ueber die Expositionsdauer bei Wachspapieren lässt sich kaum etwas Genaueres angeben, eine ungefähre Andeutung muss deshalb genügen. Ein von der Sonne beschienener Gegenstand, der mit einem einfachen Objectiv von 30 cm Brennweite und einer Blende von einem Centimeter aufgenommen wird, fordert etwa 5 Minuten.

Entwickelung des Bildes. Wenn man von landschaftlichen Aufnahmen heimkehrt, begiebt man sich sofort in das Dunkelzimmer, wo man die Cassetten öffnet und die Papierblätter mit einem Federmesser, welches zwischen Papier und Carton eingeschoben wird, von dem Carton loslöst. Soll das Bild nicht sofort entwickelt werden, so legt man dasselbe in ein Heft Löschpapier, um es zu gelegener Zeit hervorzurufen.

Die erste Bedingung für eine gute Entwickelung des Bildes liegt in der richtigen Temperatur des Arbeitszimmers. Sie muss so gross sein, dass die Schalen ziemlich warm werden und etwa 20 oder 30° C. haben. Im Winter sollte man also das Dunkelzimmer einige Stunden vorher heizen; es versteht sich von selbst, dass dies im Sommer überflüssig ist.

Wie bekannt, wird das Bild durch Gallussäure hervorgerufen. Leider hält sich diese Lösung aber nicht lange. Crookes suchte diesem Uebelstande abzuhelfen. Seine Methode liefert auch sehr gleichmässige Resultate. Um sie auszuführen, wägt man einerseits 200 g Gallussäure ab und misst andererseits einen Liter absoluten Alkohol mit einer graduirten Mensur ab. Der Alkohol wird in ein verzinntes Kupfergefäss oder besser in einen Glasballon gegossen, welcher auf dem Sandbade erwärmt wird. Sobald der Alkohol warm ist, ohne jedoch zu kochen, wirft man die Gallussäure hinein. Dann filtrirt man in eine Flasche, worin sich 10 g Eisessig befinden. Sehr

zweckmässig ist es, den Kork der Flasche, in welcher die Gallussäure-Lösung aufbewahrt ist, so zu durchbohren, dass man ein Saugröhrchen hindurchstecken kann (Fig. 52), in letzterem ist das Vol. von 4 ccm markirt, so dass man durch Ansaugen die nöthige Menge Flüssigkeit haben kann. Die concentrirte Lösung von Gallussäure lässt sich mehrere Monate hindurch aufbewahren.

Um das Bild zu entwickeln, giesst man in eine grosse Flasche einen Liter gut filtrirtes Regenwasser, 4 ccm alkoholische Lösung von Gallussäure und einen Cubiccentimenter der oben beschriebenen Silberlösung. Man schüttelt die Mischung und giesst sie in eine gut gereinigte Porzellanschale. Beiläufig gesagt, genügt 1 l Lösung, um ein Bild von 25 zu 32 cm zu entwickeln.

Das eingetauchte Papier wird mit einer Glasröhre (Fig. 52) in der Flüssigkeit festgehalten. Nach Verlauf einer halben Stunde ist gewöhnlich das Bild entwickelt.

Beim Herausnehmen aus der Camera obscura ist der Himmel auf dem Papiere nur leicht angedeutet, sobald dasselbe aber einige Minuten in der Gallussäurelösung verweilt hat und bei durchgehendem Lichte betrachtet wird, sieht man, dass der Himmel stark hervortritt und die höchsten Lichter des Gegenstandes sich schon zeigen. Wenn man so den Verlauf der Operation verfolgt, kommt ein Augenblick, wo die Lichter wie die Schatten vollständig heraus sind. Dann muss man das Papier sofort in Wasser tauchen, um die weitere Einwirkung der Gallussäure zu hemmen.

Fig. 52. Flasche mit Saugrohr.

Während das Bild noch in der Gallussäure-Lösung liegt, sieht man dasselbe sich mit einem schmutzigen Niederschlag überziehen und endlich ganz schmutzig werden. Da dieser Fehler nur scheinbar ist, hat man keine weitere Rücksicht darauf zu nehmen.

Wenn die Exposition zu kurz war, entwickelt sich das Bild in dem Bade von Gallussäure nur dann, wenn man eine starke Dosis essigsaures Silbernitrat hinzufügt. Doch bleiben die Schatten ohne Kraft und das Negativ ist hart, d. h. das Positiv einer solchen Aufnahme zeigt allzu starke Contraste von Licht und Schatten. Wenn die Exposition viel zu kurz war, erscheint blos ein matter Himmel, und der Zusatz von Silberlösung verstärkt kaum die stark beleuchteten Theile der Aufnahme.

Wenn die Exposition zu lang war, bleibt der Himmel durchsichtig und dem ganzen Negativ, welches einen rothen Ton zeigt, fehlt es an Kraft. Andererseits wird es durch Zusatz von essigsaurem Silbernitrat kaum verstärkt. Auf alle Fälle ist es also besser, zu kurz zu exponiren, als allzu lange.

Wenn aber die Exposition in der Camera obscura genügend war, ohne zu lang zu sein, entwickelt sich das Bild in weniger als einer Viertelstunde und erhält durch einen geringen Zusatz von Silbernitrat zur Gallussäurelösung eine ausserordentliche Kraft. Der Himmel und die stark beleuchteten Theile des Gegenstandes erscheinen dann in einem so dunkeln Schwarz, dass die Sonnenstrahlen diese Theile des Bildes nicht zu durchdringen vermögen. Auch die Details der Schattenpartien sind vollständig erschienen.

Ausser Eisenvitriol wurde auch Pyrogallol[28]) bei diesem Verfahren als Entwickler gebraucht, jedoch zog man den schwächeren Gallus-Entwickler

28) Z. B. nahm Hardy eine Lösung von Pyrogallol, Wasser und Campher-säure (Procédé Hardy, Nouvelle Methode etc. 1854. S. 31).

in diesem Verfahren vor[29]). Die Wirkung der Gallussäure konnte durch Zusatz von essigsauren Salzen[30]) etc. erhöht, durch salpetersaure verzögert werden (vergl. dieses Heft S. 31, S. 95 und S. 106 Note 43).

Fixiren des Bildes. Nachdem man das hervorgerufene Bild gewaschen hat, lässt man dasselbe eine halbe Stunde in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron liegen und wäscht es nach dem Herausnehmen, indem man dasselbe zwei bis drei Stunden in einem Zuber voll Wasser schwimmen lässt. Endlich wird das Bild in einem Heft Löschpapier getrocknet.

Das trockne Negativ hat ein ganz punktirtes Aussehen, welches noch viel stärker ist als dasjenige, welches sich bei dem Herausnehmen aus dem Jodirungsbade zeigte. Zur Wegschaffung desselben legt man das Papier zwischen zwei Blätter Löschpapier und fährt mit einem heissen Bügeleisen darüber her. Je weniger heiss dies Eisen ist, desto besser wird das Bild. Man kann das Eisen am besten erwärmen, indem man es auf eine oder zwei Minuten in kochendes Wasser taucht, wieder abwischt und dann auf das Negativ bringt, welches mit einem sehr dünnen Blatte Papier bedeckt ist. Das punktirte Aussehen, welches von dem mechanischen Durchdringen des Papiers vom Jodirungsbade herrührt, verschwindet dann, weil das geschmolzene Wachs sich gleichmässig in der Textur des Papiers verbreitet.

Es ereignet sich häufig, dass auf dem fertigen Bilde der Himmel allzu schwach hervortritt. Man kann dann mit etwas Tusche nachhelfen; sobald man aber mit dem Papierverfahren ein wenig vertraut geworden ist, wird man solcher Auskunftsmittel nicht mehr bedürfen.

Verstärkung der negativen Papierbilder. Dieselben können (selbst nach dem Wachsen) verstärkt werden, indem man sie in eine Goldlösung taucht[31]).

III. Modificationen des Wachspapier-Processes.

St. Geoffray empfahl 1854 das Papier mit einer Lösung von Wachs in Alkohol (sog. „Ceroleïn“[32]), welcher Jodsalze zugesetzt waren, zu imprägniren, wodurch die Vertheilung gleichmässiger als mit geschmolzenem Wachs geschehen sollte.

Civiale benutzte 1861 dieses Verfahren. Später änderte er es und ersetzte das Wachs zum Transparentmachen von Negativpapier zum Theil durch Paraffin und legte derartige Bilder zuerst am 15. März 1861 der französischen photographischen Gesellschaft vor[33]). Da er mit diesem Verfahren viele Jahre (1859 bis 1868) arbeitete und ein grosses photographisches

29) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 252.

30) Z. B. Laborde's Recept: 2 Th. essigsaurer Kalk werden in 100 Th. gesättigter wässeriger Gallussäure gelöst.

31) Tillard (Nouveau procédé de phot. sur papier etc. 1854. S. 63) nimmt 1 Th. Sel d'or, 1200 Th. Wasser und 5 Th. Königswasser.

32) Cosmos. Bd. 6, S. 176. Horn's Phot. Journ. Bd. 3, S. 62. Zur Darstellung von Ceroleïn löst man 1 Th. weisses Wachs in 100 Th. Alkohol auf. Die Jodirung ist variabel. Z. B. nach Sutton 30 Vol. Ceroleïn und 1 Vol. gesättigter alkoholischer Jodkalium-Lösung. (Schnauss, Phot. Lexicon. 1864. S. 72.) — Durch das Trocknen mit Ceroleïn wird das Papier nicht völlig durchsichtig; deshalb muss nach Beendigung aller Operationen wieder gewachst werden.

33) Bull. Soc. franc. Bd. 7, S. 85. Kreutzers's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 18.

Werk über die Alpen[34]) damit illustrirte, so soll sein Verfahren in der untenstehenden Note kurz mitgetheilt werden[35]).

An Stelle des Wachses etc. wurden auch Harze benutzt. Talbot und Malone hatten schon am 19. Dec. 1849 ein Patent auf die Verwendung von gefirnisstem, mit jodkaliumhaltigem Eiweiss überzogenen, Papier genommen. Besonders Legray[36]) und Newton[37]) machten hierüber Angaben[38]).

Tillard imprägnirte Papier mit einer Lösung von Wachs in Terpentinöl, welcher er Jod und Campher zusetzte; nach dem Trocknen wurde gesilbert[39]).

IV. Process für alkalische Pyro- oder Eisenoxalat-Entwickler.

Greenlaw's Process (S. 79) kann für den alkalischen oder Oxalat-Entwickler modificirt werden. — Man ändert nach Abney[40]) das Verhältniss vom Brom- zum Jodsalz und nimmt 3 Th. Jodkalium, 10 Th. Bromkalium und 200 Th. Wasser (nebst etwas Jodtinctur). Gesilbert wird auf demselben Bade. Das Papier wird hierauf entweder blos mit Wasser gewaschen und getrocknet oder nach dem Waschen noch in eine Kochsalzlösung (1 : 50) 10 Minuten lang getaucht und nochmals gewaschen. Exposition 3 mal so lange als für eine nasse Collodionplatte. Entwickelt wird mit dem gewöhnlichen

34) Phot. Corresp. 1882. S. 128. Das Werk enthält 600 Einzel-Ansichten und 31 Panoramen.

35) Die erste ausführlichere Mittheilung über sein Verfahren machte Civiale im Jahre 1861 (Phot. News. Bd. 4, S. 62. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 81). Die spätere Modification beschrieb er in A. Chevalier's Werk: L'etudiant photographe. 1867. S. 140. — Hier folgt der Auszug: Paraffin allein macht (wegen der Neigung zu krystallisiren) oft Störungen. Deshalb wird „Papier saxe" mit einem Gemisch von 1 Th. ungebleichtem Wachs und 4 Th. Paraffin getränkt: Als Jodbad dient: 34 g JK, 3 g BrK, 0,2 g Jod, gelöst in 300 g Wasser und 700 g Alkohol; hierauf werden 2 bis 3 Tropfen Brom und einige Gramm Paraffin-Wachs zugesetzt, um die Lösung damit zu sättigen. Das Papier wird 2 bis 3 Stunden eingetaucht. Silberbad: 1000 Th. Wasser, 67 Th. Silbernitrat, 35 Th. Eisessig, 1 Th. Bariumnitrat, 15 Th. gewaschener Caolin. Es ist gut in zwei Silberbädern zu silbern, wovon das zweite immer frisch ist. Hierauf wird gewaschen, getrocknet und wie bei Blanquart's Verfahren entwickelt.

36) Legray, La Photographie. 1852. S. 134. Er benutzte eine Lösung von Jod-, Cyan-, Fluorkalium, Campher, Schellack in Alkohol.

37) Repertory of Patent Inventions. Aug. 1850. S. 97. Dingler's Journ. Bd. 117. S. 458.

38) Aelteres Verfahren Newton's: Papier wird getaucht in eine Lösung von 300 Th. Alkohol, 0,8 Th. Jodkalium, 1 Th. Jodammonium, 2 Th. Jodcadmium, 48 Th. Benzoë-Harz. Das getrocknete Papier wird durch 10 Minuten gesilbert (1 Th. Silbernitrat, 12 Th. Wasser, 2 Th. Essigsäure), gewaschen etc. (Phot Archiv. 1864. S. 237.) — Neues Verfahren: Man zieht Papier durch eine Lösung von 1 Th. Guajac-Harz in 15 Th. Alkohol. Das getrocknete Papier (welches im Finstern aufbewahrt wird!) badet man in: 10 Th. Jodcadmium, 4 Th. Bromcadmium, 480 Th. Wasser; Trocknen; Silbern: 1 Th. Silbernitrat, 12 Th. Wasser, etwas Salpetersäure; Waschen in Wasser, dann in verdünnter Kochsalz-Lösung (1 : 240), wieder in Wasser; schliesslich (als Präservativ) Baden in Tannin-Lösung (1 : 48) durch 3 Min. Entwickelung: $1^1/_2$ Th. Pyrogallol, 3 Th. Gallussäure, 480 Th. Wasser nebst Essigsäure und Silberlösung. Nach dem Fixiren werden die trockenen Blätter mit gleichen Theilen Mohnöl und Mastixfirniss transparent gemacht (Phot. Arch. 1867. S. 219).

39) Tillard, Nouveau procédé de photographie. 1854. S. 30 und 36. — Er nahm 600 Th. Wachs-Terpentinöl-Lösung (1 : 40), setzte 3 Th. Jod und 2 Th. Campher zu und tauchte das Papier durch einige Minuten ein. Nach dem Trocknen folgte das gewöhnliche Silberbad. Es konnte nass oder trocken exponirt werden.

40) Abney's Instruction in Photography. 1882. S. 170.

Eisenoxalat- oder Pyro-Entwickler mit Bromkalium-Zusatz wie für Gelatine-Emulsions-Platten. Man kann den Entwickler auch mittelst des Pinsels aufstreichen (Fig. 41).

V. Anwendung des Calotyp-Processes zu Vergrösserungen.

Die erste Anwendung des Calotyp-Processes zur Herstellung von Vergrösserungen machte Talbot[41]) im Jahre 1843. Er erwähnte in seiner Patent-Beschreibung, dass man nach einem kleinen Calotyp-Positiv mittelst Linsen ein vergrössertes Papier-Negativ erhalten könne, welches in der gewöhnlichen Weise copirt wird.

Dies war der Anfang zu der Vergrösserungs-Photographie, welche in einem späteren Capitel eingehend behandelt werden wird.

VI. Papier-Negative für Vergrösserungen und Reproduction von Matrizen ohne Entwickelung.

Der ursprüngliche Plan Talbot's, Chlorsilberpapier so lange zu exponiren, bis ein kräftiges Bild enstanden ist (ohne Entwickelung) und von diesen Papier-Negativen Positive in analoger Weise zu copiren, fand später noch practische Anwendung in der Vergrösserungs-Photographie.

Man stellt nämlich von einem kleinen Negativ in der Camera ein vergrössertes Diapositiv auf Glas dar [z. B. mittelst des nassen Collodion-Verfahrens[42])] und copirt nach diesem Diapositiv auf gewöhnlichem Albuminpapier ein Negativ im Copirrahmen. Damit das Bild kräftig wird, ist es gut, das Albuminpapier ganz in's Silberbad unterzutauchen, statt es schwimmen zu lassen. Es wird kräftig copirt und ohne zu vergolden fixirt. Nach diesen Papier-Negativen wird das Positiv copirt[43]).

Brooks benutzte denselben Process, wenn von einem Negativ eine sehr grosse Anzahl Copien in derselben Grösse erforderlich ist. Er stellt ein Pigment-Diapositiv und danach durch blosses Copiren auf Albuminpapier ein Papier-Negativ her[44]).

VII. Negativ-Papier mit Collodion überzogen.

Die Zerbrechlichkeit der Glasplatten bewog manche reisende Photographen, zum Papiere zurückzugreifen. Der Negativ-Process wurde aber den Verbesserungen im negativen Collodion-Verfahren angepasst.

41) Englisches Patent vom 1. Juni 1843. Abridgements of Specification of Patents relating to Phot. 1861. S. 9.

42) Brooks entwickelt die Diapositive auf gewöhnlichem nassen Negativ-Collodion. Statt des Eisenvitriol-Entwicklers zieht er zu diesem Zwecke vor: 6 Th. Pyro, 2 Th. Citronensäure, 6 Th. Eisessig, 960 Th. Wasser und etwas Alkohol (Phot. News. 1875. S. 307).

43) Dieser Process ist im Year-Book of Phot. for 1872 S. 110 beschrieben. 1875 empfahl ihn nochmals Blanchard warm (Phot. News. 1875. S. 186). Brooks bemerkt hierzu, dass die Papier-Negative für ein oder zwei Copien nicht gewachst zu werden brauchen. Wohl aber für eine grössere Anzahl letzterer. Er wachst dann mit einer Mischung von 3 Th. Japan-Wachs und 1 Th. Paraffin (Phot. News. 1875. S. 307).

44) Phot. News. 1876. S. 549.

Crawford klebte gewöhnliches Papier über eine Platte[45]). Geoffray legte das zuvor mit Guttapercha-Lösung (in Benzin) imprägnirte Papier auf eine mit Glycerin bestrichene Glasplatte; Beide überzogen das Papier dann mit Collodion, silberten etc., wie eine nasse Collodionplatte und lösten es hierauf ab. Schliesslich wurde das Bild gewachst[46]).

Henry Corbin legte der französischen Gesellschaft der Photographie in der Sitzung am 15. April 1858 Negative auf collodionirtem Papier vor, welche wohl noch zu wünschen übrig liessen, aber dennoch recht hübsch waren[47]).

Marion[48]) u. A. überzogen gewachstes Papier mit trockenem Collodion und Sandtner liess ein eigenthümliches Verfahren hierzu patentiren[49]).

Laoureux überträgt die Collodionschicht vom Papier auf Gelatine, um das Korn des Papiers gänzlich zu vermeiden. Er nimmt gewachstes Papier, reibt es mit Talk ein, trägt Collodion auf, und präparirt nach den bekannten Methoden für Bad-Trockenplatten. Die wie gewöhnlich fertig gemachten und fixirten Negative werden noch feucht auf eine schwach erwärmte horizontale Glasplatte gelegt und eine Gelatine-Lösung (20 Th. Gelatine, 100 Th. Wasser, 2 bis 4 Th. Glycerin) aufgegossen. Nach dem Erstarren und Trocknen lässt sich die Collodion-Schicht leicht sammt der Gelatine-Schicht vom Papier abheben[50]).

VIII. Papier mit Emulsion überzogen.

Ueber Negativ-Papier, welches mit Collodion- oder Gelatine-Emulsion überzogen ist, s. die betreffenden Capitel über Emulsionen.

45) Journ. phot. Soc. London 1854. Nov. Cosmos. Bd. 5, S. 603. Dingler's Journ. Bd. 135, S. 317.

46) Lumière. 1856. S. 53. Horn's Phot. Journ. Bd. 6, S. 44 und 54. Kreutzer's Jahrber. d. Phot. 1856. S. 20.

47) Cosmos. 1858. I, S. 460.

48) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1863. S. 93. — Marion nahm 100 Th. Aether, 100 Th. Ceroleïn (s. S. 90), 1 Th. Pyroxylin, 2,0 Th. JK, 0,05 Th. BrK, nebst Jodcyan.

49) Deutsches Reichs-Patent Nr. 5977 vom 3. Januar 1879. „Die als Unterlage des Papiernegativs dienenden Glasplatten werden mit einem Ueberzug von weissem Wachs etc. überzogen und mit einem über die Ränder etwas hervorragenden feuchten Papier überspannt. Die Ränder des Papieres werden mit Stärke festgeklebt. Nachdem das Papier trocken geworden, bringt man die Platte in einen 60—65° C. warmen Ofen, in dem das Wachs schmilzt und das Papier gleichmässig durchzieht. Das überflüssige Wachs verreibt man mit einem Lappen und entfernt die Luftblasen. Die Ränder werden mit Schellackfirniss überzogen. Auf diese Weise entsteht ein wasser- und luftdichter Collodion-Träger . . .“

50) Bull. de l'Assoc. Belge de Phot. 1878. Bd. 4, S. 109. Phot. News. 1878. S. 317.

ZEHNTES CAPITEL.

DIE NIEPÇOTYPIE ODER PHOTOGRAPHIE AUF EIWEISS ETC.

Literatur:

Martin's Handbuch der Photographie. 1851; 1852; 1854; 1857. — Barreswil et Davanne, Chimie photographique. 2. Aufl. 1858; 3. Aufl. 1861. — Barreswil u. Davanne, Handbuch der practischen Photographie-Chemie. 1863. — Le Gray, Traité pratique de photographie sur verre etc. 1850; 2. Aufl. 1854. — Belloc, Les quatres branches de photographie. 1855. — Belloc, Compendium des quatre branches de la photographie. 1858. — Burgeos, Photograph manual. 1864. — Chevalier, Photographie sur papier sec., glaces albuminés etc. 1857. — Couppier, Traité pratique de photographie sur verre. 1852. — Duboscq, Règles pratiques de la photographie sur plaque, albumine etc. 1853. — Halleur, Die Kunst der Photographie. 1853. — Heinlein, Photographicon. 1864. — Hockin, Practical treatise on the photographic processes of glass etc. 1855. — Hunt, Photography. 1854; 1857. — Krüger, Vademecum des Photographen. 1856. — La Blanchère, L'art du photographe. 1859. — Latreille, Manuel de photographie. 1856. — Legros, Encyclopédie de la photographie. 1856. — Monckhoven, Traité général de photographie. 1856. — Monckhoven, Vollständiges Handbuch der Photographie. 1864. — Niepce de Saint-Victor, Recherches photographiques. 1855. — Robiquet, Manuel de photographie sur collodion et albumine. 1859. — Valicourt, Manuel de photographie. 1851; 1862.

Die Kunst, Bilder auf Glas zu erzeugen, war von Niepce de St. Victor im Jahre 1847 bekannt gemacht worden[1]). Ihm zu Ehren wurde diese Methode „Niepçotypie“ genannt, obschon die Bezeichnung „Glasbilder“ sich bald mehr einbürgerte; Halleur[2]) schlug die Benennung „Vitrotypie“ vor, welche sich aber nicht Eingang verschaffte.

Dadurch, dass das Papier durch das völlig transparente Glas ersetzt wurde, erhielt man weitaus schönere Negativ-Matrizen.

Hier soll nur die Photographie auf Eiweiss und Gelatine beschrieben werden. Die Collodion-Photographie sowie die Gelatine-Emulsionen erfordern eine specielle eingehende Behandlung.

1) Compt. rend. Oct. 1847. Bd. 25, S. 586 und Bd. 26, S. 637. Dingler's Journ. Bd. 107, S. 58 und Bd. 109, S. 48. Jahrber. f. Chemie. 1848. S. 232.

2) Halleur, Die Kunst der Photographie. 1853.

I. Allgemeines über die Photographie auf Stärke, Eiweiss, Leim etc.

Anfangs versuchte Niepce Stärkekleister[3]), erkannte aber dann, dass Eiweiss[4]) vorzuziehen sei; auch Gelatine hatte er versucht[3]). Durch Zusatz von Honig, Syrup oder Molke zum Albumin erzielte er später grössere Empfindlichkeit[5]). De Brébisson setzte dem Eiweiss Dextrin[6]), Groll Gummi arabicum[7]) zu.

Auch Zucker, Melasse, Milchzucker, Quittenkernschleim, Leinsamen, Eibisch etc. zum Albumin gesetzt machen es poröser[8]); Martens fügte Milchzucker zu[9]). Sutton nahm ein Gemisch von Eiweiss, Hausenblase, Zucker und Dextrin[10]).

Mogford[11]) löste Weizenkleber in Alkohol und jodirte wie Collodion (Zusatz von etwas Essigsäure). Auch Caseïn in Ammoniak gelöst ist empfohlen worden[12]).

1849 beschrieb Blanquart-Evrard dasselbe Verfahren wie Niepce mit geringen Modificationen[13]) und machte aufmerksam, dass die Albuminplatten sowohl trocken als nass verwendet werden können. Le Moyne ersetzte die Gallussäure, womit Niepce seine Eiweissplatten entwickelt hatte, durch Eisenvitriol[14]). Legray[15]) benutzte entweder Eisenvitriol oder Pyrogallol und bemerkte, dass der Albuminprocess Anfangs der fünfziger Jahre schon eine grosse Anwendung für positive Glas-Stereoscopen fand. (Vergl. S. 106.)

Als Beschleuniger kann zum Gallussäure-Entwickler essigsaurer Kalk zugesetzt werden[16]) [Analogie mit der Talbotypie].

3) Niepce nahm 5 g Stärke, 100 g Wasser, 0,35 g JK gelöst in 5 g Wasser; das Ganze wurde gekocht und Glasplatten überzogen. Nach dem Trocknen wurde in essig-salpetersaurer Silberlösung gesilbert und wie beim Talbotyp-Verfahren vorgegangen. — Das Stärke-Verfahren wurde 1830 von A. Martin ausführlich beschrieben (Dingler's Journ. Bd. 117, S. 238 und 318; auch Martin's Handb. d. Phot. 1852. S. 159).

4) Geschlagenes Hühnereiweiss mit Jodkalium. Im Silberbad coagulirt die Schicht und haftet fest.

5) Compt. rend. Bd. 31. S. 345. Auch Martin's Handb. d. Phot. 1852. S. 175.

6) Valicourt, Nouveau Manuel complet de photogr. 1851. S. 309.

7) Martin's Handb. d. Phot. 1854. S. 207; aus Sitzungsber. d. Wiener Acad. d. Wissensch.

8) Molard, Martin's Handb. d. Phot. 1854. S. 230.

9) Compt. rend. 1855. Bd. 41, S. 903. Cosmos. Bd. 7, S. 625. Dingler's Journ. Bd. 139, S. 121.

10) Journ. Phot. Soc. Bd. 2, S. 137. Lumière. 1855. S. 54. Kreutzers Jahrber. f. Phot. 1855. S. 24.

11) Journ. Phot. Soc. London. 1855. Bd. 2, S. 64. Auch Cosmos. Horn's Phot. Journ. Bd. 3, S. 17.

12) Halleur, Die Kunst der Photographie. 1853. S. 95.

13) Compt. rend. Bd. 29, S. 215. Annal. Chem. und Pharmac. Bd. 72, S. 179. Dingler's Journ. Bd. 114, S. 123. — Andere Modificationen s. Blanquart-Evrard's „Traité de photogr. 1851."

14) Compt. rend. Bd. 37, S. 305.

15) Le Gray, Photographic. 1854. S. 117. — Er nahm 100 Th. Eiweiss und 2 Th. JK; Silberbad: 30 Th. Wasser, 3 Th. Silbernitrat, 5 Th. Essigsäure; Entwickler: 200 Th. Wasser, 1 Th. Pyrogallol, 20 Th. Essigsäure.

16) Rocot, Liverpool Phot. Journ. 1857. S. 128. Humphrey's Journ. 1857. S. 155. Kreutzer's Jahrber. Photogr. 1857. S. 87. — Er nahm: 400 Th. Wasser, 7 Th. Gallussäure, 3 Th. essigsauren Kalk. — Vergl. auch Note 30 S. 90 u. Note 43 S. 106.

Saurer Pyro-Entwickler wirkt schneller als Gallus-Entwickler[17]) [darüber vergl. S. 89 u. S. 90]; auch der alkalische Pyro-Entwickler kann Anwendung finden.

Talbot[18]) modificirte 1851 das Eiweiss-Verfahren. Er machte es so empfindlich, dass er ein Bild einer rotirenden durch den elektrischen Funken momentan beleuchteten Scheibe aufnehmen konnte. Sein Verfahren bestand darin, dass er eine Platte zuvor mit einer Albuminschicht überzog, in ein schwaches Silberbad tauchte, eine zweite Albuminschicht auftrug und diese mit Eisenjodür sensibilisirte und hierauf in ein stärkeres Silberbad tauchte. Die so erhaltenen Bilder waren in der Durchsicht negativ, in der Daraufsicht positiv. Deshalb nannte er den Process „Amphityp-Bilder".

Die Herstellung von Negativen auf Gelatine hatte Niepce nicht weiter versucht, weil sich die Schicht im essig-salpetersauren Silberbade ablöste. Poitevin beschrieb am 27. Mai 1850 eine Methode mittelst Leim Glasbilder herzustellen[19]), welche er später modificirte[20]). Auch Hadow gab im Mai 1854 eine Modification der Methode an[21]).

Weeger setzte der Jodkalium-Leimlösung etwas Silberlösung zu, jedoch nur so viel, als sich im überschüssigen Jodkalium löste[22]) und sensibilisirte dann im Silberbad.

Die Gelatine-Bilder können, wie Poitevin schon angab, durch Anpressen auf Papier (in feuchtem Zustande) und Trocknen vom Glase auf das Papier übertragen werden.

II. Practische Ausführung der Photographie auf Albumin.

Unter den photographischen Verfahren ist das Albuminverfahren, obschon es der Theorie nach von ausserordentlicher Einfachheit ist, doch in

17) Ross, Phot. Notes. 1857. S. 46. Humphrey's Phot. Journ. Bd. 8, S. 378. Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1857. S. 85.

18) Englisches Patent vom 12. Juni 1851. Abridgements of Specific. Patents. 1869. S. 14. Martin's Handb. d. Phot. 1857. S. 259.

19) Er überzog eine Glasplatte mit 6procentiger Gelatinelösung, tauchte nach dem Erkalten in eine Silberacetatlösung und trocknete die Platte vollkommen, während sie vor Licht geschützt ist. Wenn sie gebraucht werden soll, wurde sie zuvor Joddämpfen ausgesetzt, wie eine Daguerreotypplatte; alsdann liess er noch einige Zeit verstreichen, um der Platte Zeit zu lassen noch etwas empfindlicher zu werden und brachte sie dann, die Rückseite mit einem schwarzen Tuch belegt, in die Kammer. Die Empfindlichkeit war viermal geringer als bei einer Jodbrom-Daguerreotypplatte. Um das Bild sichtbar zu machen wurde sie von Poitevin durch 1 bis $1^1/_2$ Stunden in eine $^1/_{10}$procentige Gallussäure- oder Eisenvitriollösung getaucht. Fixirt wurde mit Fixirnatron. (Compt. rend. Bd. 33, S. 647. Jahrber. Chem. 1850. S. 196; ausführlich: Poitevin, Traité des impressions. 1883. S. 53.)

20) Mittheilung vom 30. Juni an die franz. Academie. Compt. rend. Bd. 32, S. 927. Poitevin's Traité. 1883. S. 55. Martin's Handb. d. Phot. 1854. S. 245. — 1 g Leim, 30 g Wasser, 15 Tropfen gesättigter Jodkaliumlösung und etwas Jod werden auf Glas aufgetragen. Nach dem Erstarren wird wie bei einer Daguerreotypplatte im Jodkasten Joddämpfen ausgesetzt, durch 10 Secunden in einer 6 bis 10procentigen Silbernitrat-Lösung gesilbert und nass exponirt. Exposition für Porträte mit Voigtländer-Objectiv 1 bis $1^1/_2$ Minute. Entwickelung: $^1/_2$procentige Gallussäure-Lösung. — Zusatz von Gummi arabicum zum Leim macht empfindlicher.

21) Journ. Phot. Soc. Lond. Mai 1854. Brit. Journ. 1881. S. 157. Er löste 10 Th. Jodammonium in 520 Th. Wasser, gab 26 Th. Gelatine zu. Die getrockneten Schichten wurden im Silberbad (3 : 48) sensibilisirt und mit Weinsäure-haltiger Eisenvitriollösung entwickelt.

22) Martin's Handb. d. Phot. 1854. S. 209.

der Praxis eins der schwierigsten. Es ist kaum glaublich, welche Vorsichtsmassregeln man nehmen muss, um eine staubfreie Albuminschicht zu erlangen. Eine Menge von Apparaten sind zu diesem Zwecke vorgeschlagen worden.

Von der andern Seite bietet das Albuminverfahren unbestreitbare Vorzüge vor andern ähnlichen Verfahren, zumal, wenn es sich um Gegenstände handelt, bei denen Feinheit eine unerlässliche Bedingung ist, wie dies z. B. der Fall sein wird bei stereoscopischen Aufnahmen und gewissen wissenschaftlichen Verwendungen der Photographie. Die albuminirten Glasplatten zeigen sehr geringe Empfindlichkeit, obschon sie empfindlicher sind als das Wachspapier. In neuerer Zeit ist das Verfahren durch das Emulsions-Verfahren verdrängt worden. Jedoch erzeugt man noch immer Glas-Diapositive danach, wenn auch die Mehrzahl mittels des Pigmentprocesses hergestellt wird.

Reinigen der Gläser. Die vollkommene Reinigung der Gläser ist von ausserordentlicher Wichtigkeit. Wir haben schon im I. Theil, Heft 5, S. 528 diese Operation beschrieben und wollen hier nur eine Bemerkung hinzufügen, die sich auf schon gebrauchte albuminirte Glasplatten bezieht. Wie man weiss, ist es ausserordentlich schwierig, das Albumin fortzuschaffen, und nur durch energische Lösungsmittel gelangt man zum Ziele. Unter diesen ziehen wir folgende Lösung vor:

Wasser	100 g,
Aetzkali	20 g.

Man muss Sorge tragen, diese Flüssigkeit in einer Flasche, die mit einem Korkstöpsel und nicht mit eingeschliffenem Glasstöpsel verschlossen ist, aufzubewahren. Sie geht an der Luft in kohlensaures Kali über.

Um sich dieser Lösung zu bedienen, giesst man sie in eine Glasschale, in welcher man die Glasplatte 5 Minuten verweilen lässt. Das Albumin ist dann leicht fortzuschaffen. Man spült mit vielem Wasser nach.

Bereitung des Albumins. Um das Albumin in der Photographie verwenden zu können, muss man es einer vorangehenden Behandlung unterwerfen. Man verschafft sich sehr frische Hühnereier, zerschlägt sie ungefähr in der Mitte und sammelt das Eiweiss vollständig. Dies Eiweiss wird in eine Suppenschüssel von glasirtem Steingut gebracht und nachdem es mit Chlornatrium oder Jodkalium versetzt ist, durch zusammengebundene Ruthen aus Holz oder Eisenfäden (Fig. 53) vollständig zu einem Schnee geschlagen. Das Eiweiss kann auch mittelst kleiner Maschinen geschlagen werden. Noton's Eiweissschläger zeigt Fig. 53a. Er wird mittelst einer Drehscheibe bewegt[23]).

Dies Eiweiss hält sich ziemlich gut im Winter, aber im Sommer geht es leicht in Fäulniss über; deshalb muss man es nur wenige Tage im Voraus bereiten. Wenn man dem Albumin Ammoniak oder Phosphorsäure oder Essigsäure zusetzt, wird es mehr dünnflüssig, sodass es leicht durch Papierfilter hindurch geht. (S. Apparat Fig. 54).

Das Albumin kann auch durch einen Trichter filtrirt werden, welcher mit einem Stück Schwamm oder Wolle leicht verstopft ist. Um Schaum zu vermeiden reicht der Trichterhals bis auf den Boden (Fig. 55). Fig. 56 zeigt einen Glastrichter, welcher kugelförmig erweitert ist und Baumwolle auf-

23) Brit. Journ. Phot. Bd. 7, S. 337. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 131.

nimmt. Das Becherglas ist mittelst Brettchen schief gestellt, so dass die Flüssigkeit an der Wandung hinabfliesst.

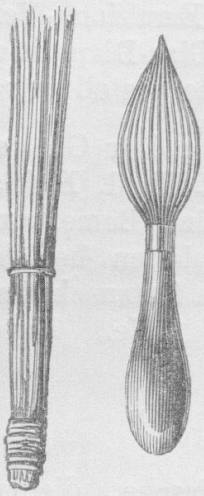

Fig. 53.
Ruthen zum Eiweiss-schlagen.

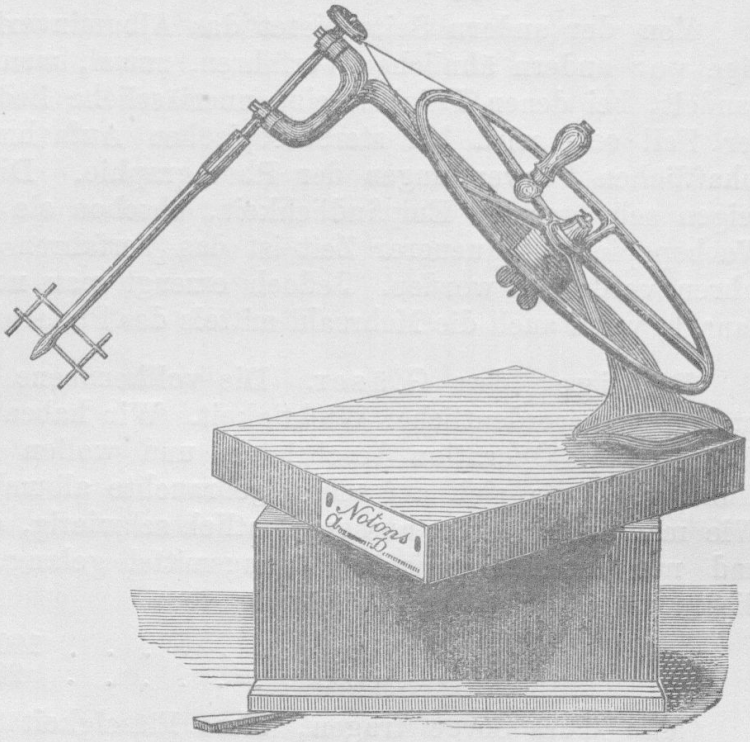

Fig. 53 a. Eiweissschläger.

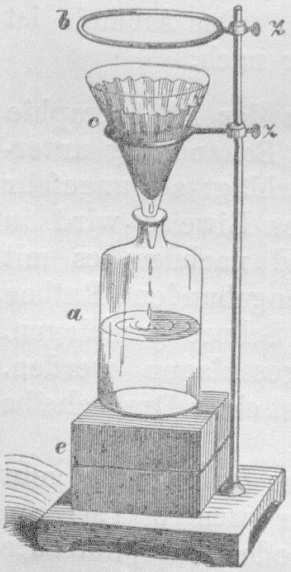

Fig. 54.

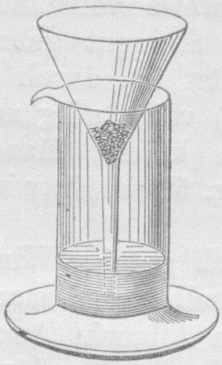

Fig. 55.
Filtrir-Apparate.

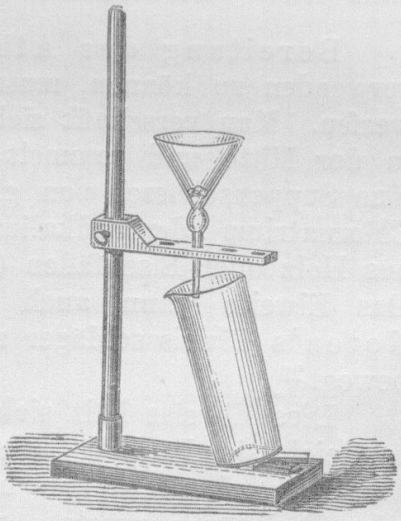

Fig. 56.

Herstellung der jodirten Albuminlösung. Hierzu dienen manigfaltige Vorschriften: Monckhoven[24]) nimmt 1000 Th. geschlagenes Albumin, 10 Th. Jodkalium und $^1/_2$ Th. Jod. Das Jodkalium wird in einigen Tropfen Wasser gelöst, dann das Jod zugefügt, worauf beides zum Albumin

24) Monckhoven's Handb. d. Phot. 1864. S. 144.

gegeben und dieses geschlagen wird, wie vorhin angegeben[24]). Andere Vorschriften sind in untenstehender Note gegeben[25]).

Die Ausbreitung des Albumins auf der Glasplatte ist sehr schwierig. Eine gute Methode ist folgende: Zuerst haucht man die Glasplatte an[26]), dann giesst man Albumin auf und lässt den Ueberfluss in ein anderes Glas laufen. Wenn man die Theile der Glasplatte, welche nicht mit Albumin bedeckt sind, anhaucht, wird die Ausbreitung desselben befördert.

Es ist gut sich beim Ueberziehen einer Saugpipette zu bedienen (Fig. 57). Man gibt der Platte eine Neigung von höchstens 10 Grad, legt sie auf ein Blatt weisses Papier und führt die mit Eiweisslösung gefüllte Pipette von links nach rechts und zurück über die Platte. Schliesslich breitet man das Albumin mittelst eines Glasstabes aus und saugt den am unteren Ende gesammelten Ueberschuss von Albumin mittelst einer anderen Pipette auf (Davanne[27]).

Fig. 57. Saugpipette.

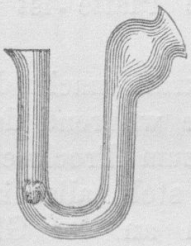

Fig. 58.

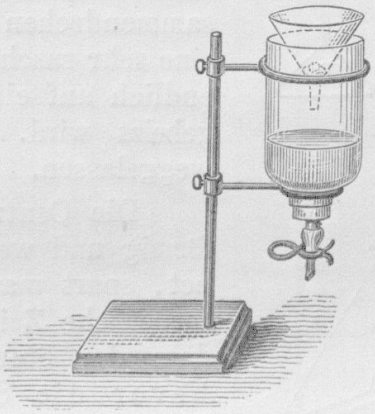

Fig. 59. Eiweiss-Giessapparate.

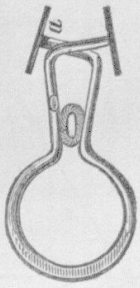

Fig. 60. Quetschhahn.

Beim Filtriren und Giessen müssen Luftblasen sorgfältig vermieden werden. Fig. 58 zeigt einen von James Archer angewendeten Eiweiss-Giessapparat. Der Schwamm wird in die Biegung hinabgestossen. Die Flüssigkeit, welche

25) Barreswill u. Davanne (Phot. Chem. 1863. S. 256) Nr. I. — Couppier (Traité de Photographie sur verre. 1852. S. 18) Nr. II. — Cash mischte die unter Nr. III. genannten Bestandtheile und schlug sie dann zu Schnee (Phot. Notes. 1857. S. 8. Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 88). — Coale gab das Recept Nr. IV. (Humphrey's Phot. Journ. 1857. S. 33. Kreutzer's Jahrber. 1857 S. 94). — Sutton [Schnauss, Phot. Lexicon. 1864. S. 11] fügte auf je 150 g seiner unter Nr. V. mitgetheilten Mischung 1 Tropfen Ammoniak zu. — Eine neuere Vorschrift ist im Moniteur de la Phot. 1876 (auch Phot. Corresp. 1876. S. 59. Phot. News. 1875. S. 117) gegeben. Die Mischung Nr. VI. wird zu Schnee geschlagen, 24 Stunden stehen gelassen, filtrirt und die damit überzogenen und getrockneten Platten gesilbert.

	Nr. I.	Nr. II.	Nr. III.	Nr. IV.	Nr. V.	Nr. VI.
Eiweiss	100	100	150	480	480	125 Th.
Jodkalium	10	1	3,5	$22^1/_2$	6	4 „
Bromkalium	—	—	—	$3^3/_4$	—	1 „
Chlornatrium . . .	—	—	—	1	—	0,3 „
Wasser	—	25	24	—	60	— „
Zucker	—	—	3,5	—	—	— „
Honig	—	—	—	50	—	110 „

26) Aehnlich wirkt Aussetzen an Wasserdampf (Ross, Cosmos. 1855. S. 546. Dingler's Journ. 1855. S. 267. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1857. S. 85).

27) Barreswill und Davanne, Phot. Chemie. 1863. S. 253.

in die offene Kugel gegossen wird, steigt durch denselben in der geraden Röhre in die Höhe. Auf diese Art vermeidet man alle Luftblasen.

Einen anderen practischen Apparat, um Eiweiss bei Vermeidung von Schaum und Luftblasen filtriren und auf die Platte giessen zu können, zeigt Fig. 60[28]). Eine Glasflasche mit abgesprengtem Boden wird umgekehrt in einen Halter gestellt. Der Hals ist mit einem durchbohrten Kork verschlossen, welcher eine Glasröhre enthält. Ueber die Glasröhre ist ein Kautschukschlauch geschoben, welcher mittelst eines Quetschhahnes geöffnet und geschlossen werden kann. In die Flasche ragt ein Glastrichter, der einen Schwamm enthält. Durch diesen wird die Eiweisslösung filtrirt. Durch Oeffnen des Quetschhahnes lässt man soviel Lösung als nöthig abfliessen. Die Einrichtung des Quetschhahnes zeigt Fig. 60.

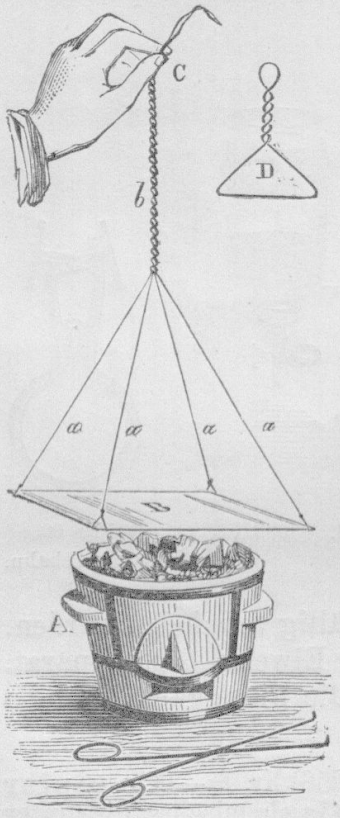

Fig. 61.
Ueberziehen mit Albumin.

Die so erlangte Schicht ist wohl ziemlich gleichmässig. Noch egaler wird sie, wenn man die Glasplatte *B* an den vier Seidenfäden *a* (Fig. 61), die mit Haken *D* versehen sind, befestigt. Durch Zusammendrehen der Fäden entsteht beim Loslassen eine sehr rasche, rotirende Bewegung. Man trocknet endlich auf einer Eisenplatte, die durch einen Ofen geheizt wird. Diese Platte ist in unserer Figur weggelassen.

Die Centrifugalkraft macht die Schicht gleichförmig und weil diese während der Drehung trocknet, spart man die zum Trocknen an der Luft erforderliche Zeit; nur steht allerdings zu befürchten, dass der Staub sich an der Glasplatte festsetzt, bevor die Schicht trocken geworden ist. Statt der Seidenfäden kann man sich auch des in Fig. 62 dargestellten Drehgestelles[29]) bedienen, welches zwar den Vortheil einer leichtern Handhabung bietet, aber ein Abnehmen der Glasplatte vom Drehbrette erfordert, um dieselbe zu trocknen.

Davie[30]) benutzte einen rotirenden Cylinder (Fig. 63), um eine gleichmässige Schicht herzustellen. Eine Holzwelle ist oben ringförmig ausgehöhlt; sie lässt sich drehen und hat eine Stütze in der Holzleiste und einem Zapfen am Boden. Am oberen Ring ist etwas Guttapercha durch Erwärmung befestigt. Die Welle wird beim Gebrauch herausgehoben, die Guttapercha durch Erwärmen erweicht und dann die Platte aufgedrückt. Dann saugt man mittelst der Pipette Fig. 64 das nöthige Quantum jodirtes Eiweiss auf, giesst es auf die Platte und steckt die Holzwelle in die Büchse (mit dem unteren Ende auf den Zapfen). Die Welle wird dann mit der Hand zum Drehen gebracht (einige Secunden lang), wobei das überflüssige Eiweiss abfliesst und blos ein dünnes Häutchen zurückbleibt. Von den Rändern der

28) Yearbook of Photography for 1879. S. 79.
29) S. Monckhoven's Handb. d. Phot. 1864. S. 146. — Schon Couppier hatte die Centrifugalkraft zur Regulirung der Eiweissschicht angewendet (Traité pratique de Phot. 1852. S. 25.
30) Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1857. S. 96; aus Snelling's Phot. Journ.

Platte kann hierauf etwa zu viel vorhandenes Eiweiss abgesaugt werden. Nachher werden diese Platten getrocknet.

Getrocknet wird die Schicht meistens in Kästen. Davie's Trockenkasten zeigt Fig. 65. Derselbe steht auf vier Stellschrauben und soll immer genau wagrecht gerichtet werden, bevor die Platten überzogen werden. Er muss mit grosser Genauigkeit gearbeitet sein, damit die Platten vollkommen wagrecht stehen[31]).

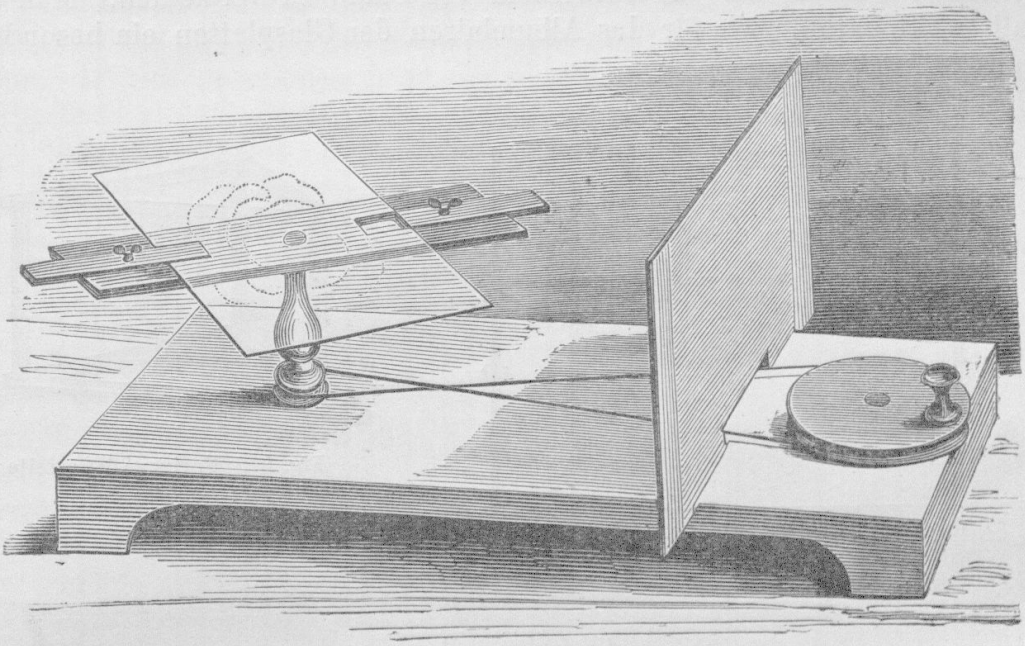

Fig. 62. Drehgestell zum Albuminiren der Glasplatten.

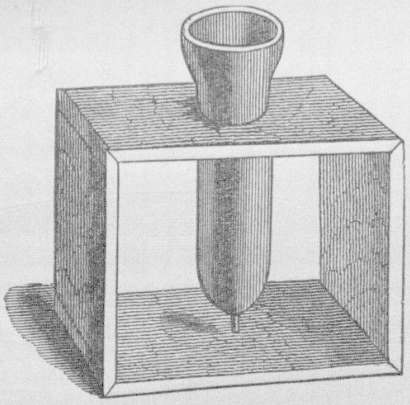

Fig. 63.

Fig. 64.
Apparate für das Albuminiren der Glasplatten.

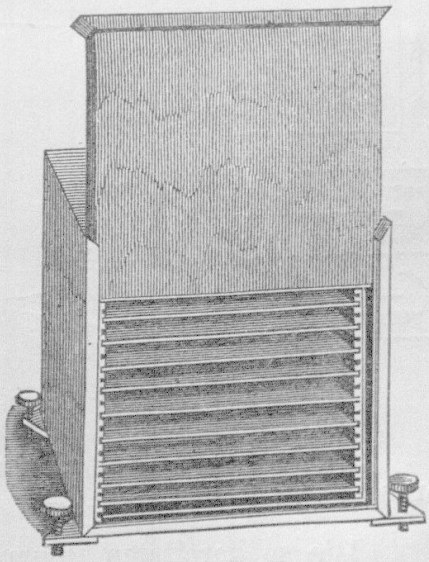

Fig. 65. Davie's Trockenkasten.

Diese geschlossenen Kästen sind insofern unzweckmässig, weil sie den nothwendigen Luftwechsel beschränken. Bessere Dienste leistet ein nach Fig. 66 eingerichtetes Gestell[32]) oder ein nach Fig. 67 construirter Dreifuss,

31) Kreutzer's Jahrber. Phot. 1857. S. 97; aus Snelling's Phot. Journ. 1857. S. 27.

32) Nach Barreswil und Davanne, Photograph. Chemie. 1863. S. 255.

auf welchem die Platte horizontal gerichtet ist. Auf das Horizontalgestelle Fig. 67 wird eine Wasserwage (Fig. 68) gelegt und durch Drehen der Schrauben die Horizontalstellung bewirkt. Es ist zweckmässig den Trockenkasten mit einem Schornstein in Verbindung zu setzen, wodurch ein Luftzug entsteht, welcher das Trocknen beschleunigt (Fig. 69).

Um mit Erfolg zu arbeiten, müssen die Mauern des Zimmers, worin man arbeitet, mit Oelfarbe angestrichen sein und einige Stunden im Voraus angefeuchtet werden, um das Aufwirbeln von Staub zu vermeiden. Man thut deshalb wohl daran, sich für das Albuminiren der Glasplatten ein besonderes Zimmer zu reserviren.

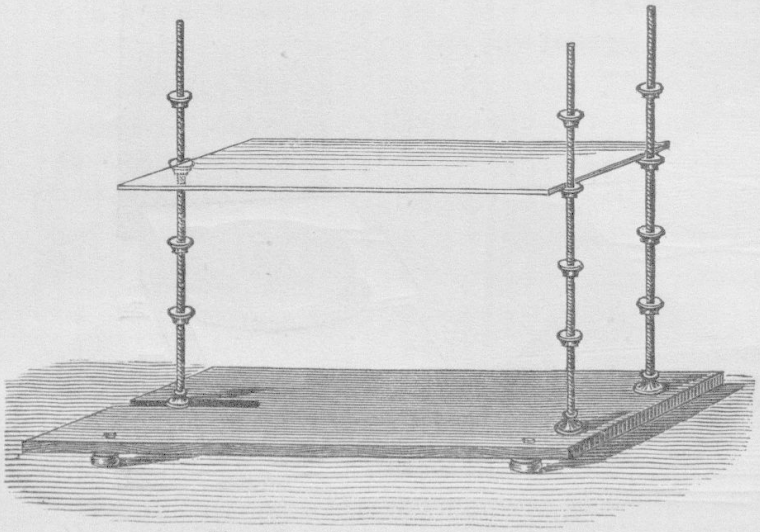

Fig. 66. Horizontal-Gestelle.

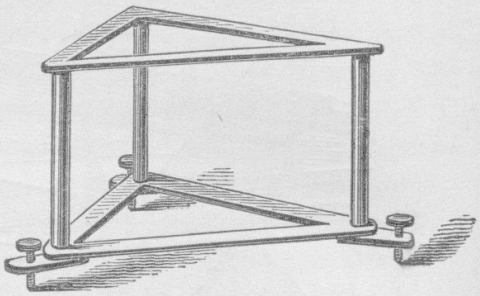

Fig. 67. Horizontal-Gestelle.

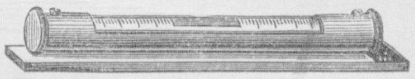

Fig. 68. Wasserwage.

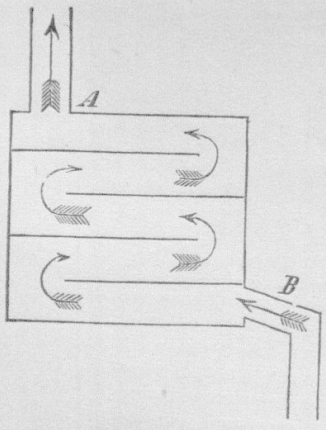

Fig. 69.
Trockenkasten mit Luftzug.

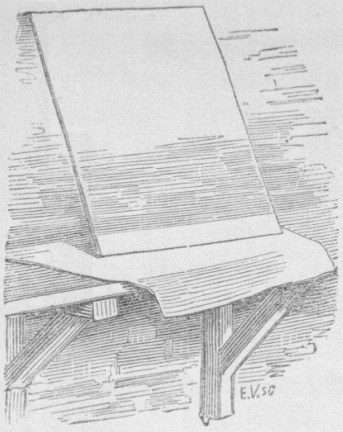

Fig. 70. Abtropfen der Platte.

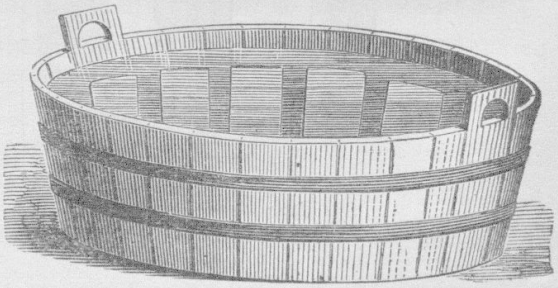

Fig. 71. Waschen der Platten.

Die so bereiteten albuminirten Glasplatten werden in einen Plattenkasten gestellt, worin man sie beliebig lange aufbewahren kann. Vergl. dieses Heft Fig. 72 *mn* und I. Theil, 5. Heft, Fig. 583 und 584.

Das Empfindlichmachen der Glasplatte. Am Tage der Exposition wird die Glasplatte empfindlich gemacht, indem man die alkalische Jodverbindung, welche im Albumin gelöst ist, in Jodsilber verwandelt. Hierzu dient eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, die folgendermassen bereitet wird.

	Monckhoven[33]	Davanne[34]
Wasser	100 g	100 g
Krystallisirtes Silbernitrat . .	6 g	10 g
Eis-Essigsäure	12 g	10 g.

Man sättigt diese Lösung mit Jodsilber, indem man eine mit jodirtem Eiweiss überzogene Glasplatte eine Nacht darin stehen lässt.

Die filtrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird in eine Glascüvette gegossen und das Glas vermittelst eines gläsernen Hakens ohne Anhalten eingetaucht (vergl. Theil I, Heft 5, S. 538).

Die früher durchscheinende Albuminschicht zeigt jetzt eine matte, weisse Farbe. Gewöhnlich lässt man die Platte nur 10 Secunden bis zu einer Minute im Silberbade, nach dem Herausnehmen wird sie sorgfältig abgewaschen und dann im Dunkeln getrocknet, indem man sie an eine Mauer lehnt (Fig. 70) oder, besser noch, auf ein Gestell für Glasplatten bringt (Fig. 580 in Theil I, Heft 5 dieses Werkes).

Manchmal erhält die ganze Fläche des Bildes ein punktirtes Aussehen. Um dies zu vermeiden, muss das Waschen der Glasplatte mit grösserer Sorgfalt ausgeführt werden, damit die letzten Spuren von Silbernitrat entfernt werden, welche sonst in Verbindung mit dem Jodsilber jenen krystallinischen Niederschlag veranlassen, welcher auf den Papierbildern ein körniges Aussehen, auf den Albuminnegativen Punkte veranlasst.

Am besten ist es, die Glasplatte zuerst mit der Spritzflasche oder unter einem Wasserhahn abzuwaschen, und sie dann mehrere Stunden in einem Zuber voll Wasser stehen zu lassen (Fig. 71).

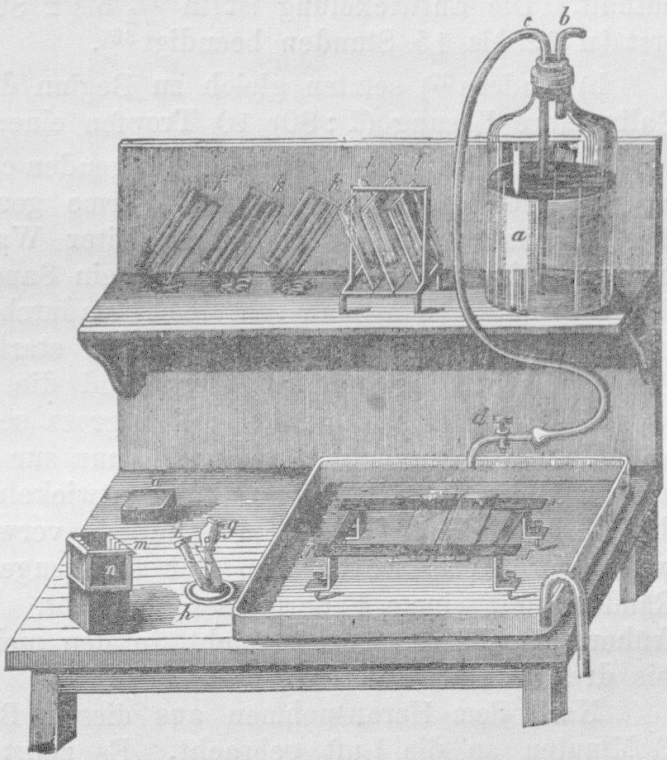

Fig. 72. Flasche mit Heber-Vorrichtung.

Zum Abspülen kann bei Ermangelung einer Wasserleitung auch sehr gut eine Flasche mit Heber-Vorrichtung (Fig. 72 *a*, *e*, *b*) dienen. Die ersten Spülwässer werden wegen ihres Silbergehaltes in einer Tasse gesammelt. In Fig. 72 zeigt *ghi* eine Eiweissgiessröhre, *mn* einen Plattenkasten, *kk*, *ll* Abtropfgestelle.

Das Silberbad färbt sich nach und nach gelb, wenn es längere Zeit im Gebrauche ist. Man kann diese Farbe mit Hilfe von Caolin entfernen, wie Bayard angegeben hat, oder mit Chlorsilber, wie Davanne angab, aber wenn man den Ueberschuss durch Abwaschen in Regenwasser entfernt, übt diese Färbung durchaus keinen schädlichen Einfluss aus. Die empfindlich gemachten und gewaschenen Glasplatten halten sich mehrere Tage, ja

33) Monckhoven's Handb. d. Phot. 1864. S. 146.
34) Barreswil und Davanne, Phot. Chemie. 1863. S. 255.

sogar einige Monate; doch ist es besser, sie am Abend vorher oder am Morgen des Tages, an dem man sie zu verwenden gedenkt, empfindlich zu machen und dann das Bild am Abend zu entwickeln. Die empfindlich gemachte Glasplatte wird in die Cassette gebracht und exponirt. Die Exposition dauert ziemlich lange und lässt sich nicht genau bestimmen. Sie war ausreichend, wenn die Schatten gut herausgekommen sind; dauerte aber zu lange, wenn es dem Negativ an Kraft fehlt und war zu kurz, wenn die Lichter allein wiedergegeben sind.

Die Entwickelung. Die Entwickelung des latenten Bildes kann man entweder unmittelbar nach der Exposition oder mehrere Tage später vornehmen[35]).

Man kann in verschiedener Weise entwickeln:

a) Man übergiesst die Bildfläche mit einer concentrirten Lösung von Gallussäure in Wasser, giesst diese wieder ab, sobald das Bild erscheint und bringt eine neue Lösung darauf, die ein wenig Silberlösung (ohne Essigsäure) enthält. Die Entwickelung ist in $^1/_2$ bis 2 Stunden, bei kürzerer Exposition erst in 12 bis 15 Stunden beendigt[36]).

b) Andere[37]) setzten gleich zu Beginn der Entwickelung zu 30 cc einer Gallussäure-Lösung (1 : 80) 10 Tropfen einer Silberlösung (1 : 100).

c) Monckhoven[38]) empfiehlt folgenden complicirteren Weg: In eine Glascüvette giesst man eine in der Wärme gemachte und filtrirte Lösung von 1 g Gallussäure in einem halben Liter Wasser und stellt die Glasplatte hinein. Die Cüvette wird dann in ein Sandbad von 50° C. gestellt, eine Temperatur, welche man sehr leicht dadurch erzielt, dass man den gut getrockneten Sand in einem Trockenofen stark erhitzt und dann mit kaltem Sande mischt, bis man mit der Hand die Hitze desselben leicht ertragen kann. Dies Sandbad muss ziemlich gross sein, damit es sich sehr langsam abkühle. Man braucht die Cüvette nur zur Hälfte hineinzustellen; an der andern Hälfte kann man dann die Entwickelung bequem beobachten. Wenn die Glasplatte hinreichend im Sandbade verweilt hat, ist die Albuminschicht weiss geworden, wovon man sich überzeugen kann, wenn man sie an den Rändern mit einem Federmesser abschabt. Dieses Resultat wird manchmal früher, manchmal später erreicht, in den meisten Fällen genügen aber zwei bis drei Stunden.

Nach dem Herausnehmen aus diesem Bade wird die Glasplatte 2 bis 3 Minuten an die Luft gebracht. Es zeigt sich nur ein schwaches Bild. Sie wird nun in eine andere Glascüvette gestellt, die nicht erwärmt wird, aber vorher mit der grössten Sorgfalt gereinigt wurde. Diese enthält eine in der Kälte gemachte Lösung von Gallussäure, der man 5 oder 6 Tropfen eines eigens für diesen Zweck bereiteten negativen Silberbades zusetzt.

In diesem Bade entwickelt sich das Bild sehr rasch. Wenn es fast ganz hervorgetreten ist, kann man demselben die höchste Kraft geben, indem man zur Gallussäure 7 bis 8 ccm des Silberbades von S. 103 giesst. Um eine rasche Mischung zu erzielen, muss man die Glasplatte mit dem Haken

35) Smith, Bull. Soc. franç. 1856. S. 232. Humphrey's Journ. Bd. 8, S. 25. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1856. S. 109.

36) Barreswil und Davanne, Phot. Chemie. 1863. S. 256.

37) Richards, Phot. News. Bd. 5, S. 67. Kreutzer's Zeitschr. Phot. 1861. Bd. 3, S. 157.

38) Monckhoven's Handb. d. Phot. 1864. S. 147.

schnell heben und senken, sonst schlägt sich leicht ein Silbermohr auf der Schicht nieder. Diese mohrartigen Reductionen (Fig. 73) lassen sich aber ziemlich leicht mit einem Baumwollenbäuschen wegschaffen. Sie kommen übrigens sehr häufig vor.

d) Um schneller zu entwickeln, wenden Manche warme Gallussäure-Lösung an [39]). Es kann auch Pyrogallol verwendet werden. Richards [40]), Whipple [41]) u. A. empfehlen: $1^1/_2$ Th. Pyro, 1 Th. Citronensäure, 480 Th. Wasser und einige Tropfen Silberlösung (1 : 100). Die Entwickelung ist dann in 10 bis 30 Minuten beendigt. Die Bilder mit Pyrogallol zeigen eine violettrothe Farbe; die mit Gallussäure einen kastanienbraunen oder warmen Purpurton. Uebrigens wird die Farbe durch die Präparation der Eiweisslösung modificirt; Eiweiss, Jodnatrium und etwas Aetzkali gibt eine Rauchfarbe; Eiweiss, Ochsengalle, Jodammonium und etwas Bromkalium die Farbe von gebrannter Sienna [42]).

Wenn die Entwickelung eine genügende ist, wird die Glasplatte gewaschen, mit unterschwefligsaurem Natron fixirt und in vielem Wasser abgespült.

Fig. 73.
Flecken auf Eiweissplatten.

Das Aussehen eines Albuminnegativs unterscheidet sich zuweilen von dem eines Negativs auf Wachspapier oder auf Collodion. Man glaubt oft, dass ein Albuminnegativ nicht kräftig genug wäre, um gute Abdrücke zu geben, aber beim Abzug der Papierpositive kommt man bald von diesem Irrthume zurück. Wenn die Entwickelung gut ausgeführt wurde, hat das Bild eine bedeutende Kraft, nur muss der Himmel im Allgemeinen mit honiggelber Farbe oder Gummigutt verstärkt (retouchirt) werden.

Das Bild auf Albumin scheint nicht aus reinem Silber zu bestehen. Das Licht wirkt hier nicht allein auf Jodsilber, sondern auch auf Silber-Albuminat. Deshalb ist das Bild schon beim Herausnehmen aus der Camera obscura sichtbar. Das belichtete Albuminat allein kann, ebenso wie das Jodsilber, durch Gallussäure entwickelt werden. Daraus geht hervor, dass das Albuminverfahren in theoretischer Hinsicht vollständig vom Collodiumverfahren abweicht.

Das Abziehen stereoscopischer Bilder auf Glas geschieht wie gewöhnlich, um aber dem fertigen Bilde einen angenehmen Ton zu geben, taucht man dasselbe zuerst in eine sehr verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid und dann, nach gehörigem Abspülen in eine Lösung des Goldsalzes von Fordos und Gélis, worin dasselbe einen sehr angenehmen Sepiaton erhält. Das Goldchlorid gibt, wenn es in verdünnter Lösung nach dem Fixiren verwendet wird, purpurfarbene Töne.

Es liegt auf der Hand, dass man beim Copiren eines Negativs auf Albumin die albuminirte Fläche auf das Häutchen des Negativs bringen muss.

39) Ferrier (Brit. Journ. Phot Bd. 8, S. 143. Kreutzer's Zeitschr. Phot. 1861. Bd. 4, S. 112). — Cramb (Phot. News. Bd. 5, S. 293. Kreutzer's Zeitschr. 1861. Bd. 4, S. 127).

40) Phot. News. 1861. Bd. 5, S. 67. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. Bd. 3, S. 157.

41) Phot. News. Bd. 5, S. 87. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1863. Bd. 4, S. 10.

42) Maddox, Brit. Journ. Bd. 8, S. 336. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 58.

Hierbei muss man aber sehr vorsichtig sein, damit die Oberflächen nicht verletzt werden. Man copirt am besten im vollen Sonnenscheine; eine bis zehn Secunden genügen für einen sehr kräftigen Abdruck. Diese Bilder werden gewöhnlich mit einem matten Glase bedeckt oder besser, man firnisst sie mit sogenanntem Mattlack.

III. Verwendung des Eiweissprocesses zur Herstellung von Diapositiven.

Gegenwärtig wird der Albumin-Process nur noch zur Herstellung von Glas-Diapositiven verwendet. Vorschriften hierzu sind mehrfach veröffentlicht. Schon Niepce hatte in seiner ersten Abhandlung (1847) aufmerksam gemacht, dass mittelst des Eiweissprocesses hübsche Diapositive auf Opalglas gemacht werden können. Auf Legray's Methode wurde schon S. 95 hingewiesen. Ferrier's transparente Glas-Stereoscop-Bilder erregten wegen ihrer Schönheit anfangs der Sechsziger Jahre Aufsehen[43]) und noch heute werden viele solche Bilder erzeugt. Obschon wir noch später auf diese Bilder zurückkommen werden, so geben wir dennoch in untenstehenden Notizen einige Angaben, wie man Diapositive zum Zwecke der Reproduction von Negativen oder deren Vergrösserung oder für Stereoscopen darstellt[44]). Andere Details wurden schon auf S. 105 mitgetheilt.

43) S. Phot. Archiv. 1864. S. 9. Ferrier soll folgende Methode anwenden (Phot. Archiv. 1864. S. 9. Phot. News. 1878. S. 560): Man schlägt 500 ccm Eiweiss, 5 g Jodkalium und $^1/_4$ g Jod zu Schnee, lässt 24 Stunden stehen und filtrirt. Platten-Ueberziehen wie auf S. 99 beschrieben. Silberbad: 10 Th. Silbernitrat, 10 Th. Eisessig, 100 Th. Wasser; 1 Minute silbern. Waschen mit Wasser; trocknen. Exposition im Copirrahmen bei zerstreutem Tageslicht einige Secunden. Entwickler: 500 Th. Wasser, 8 Th. Gallussäure, 4 Th. essigsaurer Kalk und etwas Silberlösung. Getont wird entweder in Chlorgold (Purpur-Ton) oder zuerst in einer schwachen Sublimat-Lösung, auf welche das Chlorgoldbad folgt (schöner Sepia-Ton) fixirt vor oder nach dem Vergolden. — Ferner s. Ferrier's Method of Working the Collodio-Albumin-Process (Yearbook of Phot. for 1868).

44) Willis (Phot. News. 17. Nov. 1872). — Carbutt (Phot. News. 1873. S. 329). empfiehlt folgende Modification: 240 g Eiweiss, 24 Tropfen Eisessig, 30 g Wasser werden gut untereinander gerührt, nach 1 Stunde durch Muslin gegossen und 3 bis 4 g starkes Ammoniak zugesetzt. Er überzieht die Glasplatten zuerst mit einer verdünnten Albuminlösung (1 Th. der vorigen und 16 Th. Wasser); wenn trocken, wird jodirtes oder nicht jodirtes Collodion aufgetragen, nach dem Erstarren in Wasser gelegt und dann das jodirte Albumin (960 Th. obiges Eiweiss, 10 Th. Jodammonium, 4 Th. Bromammonium, 2 Th. Chlorammonium, 6 Th. Zucker gelöst in 60 Th. Wasser und filtrirt) aufgegossen; dasselbe lässt man abtropfen und trocknet. Silberbad wie das nach Ferrier (Note 43). Die gesilberte gewaschene Platte wird in eine Chlorammonium-Lösung (1:50) getaucht, gewaschen, eine Gallussäure-Lösung (3:480) darübergegossen und getrocknet. Exposition im Copirrahmen 10 bis 20 Secunden oder 4 bis 30 cm Magnesiumband in 40 bis 50 cm Entfernung abgebrannt. Entwickler: 25 Th. Pyro, 10 Th. Citronensäure, 520 Th. Essigsäure, 4300 Th. Wasser und etwas Silberlösung (kann warm angewendet werden). Fixiren und im Goldbad tonen. — Diese Platten können auch alkalisch (mit Pyro, Ammon und Bromkalium) entwickelt werden.

ELFTES CAPITEL.

GESCHICHTE DES PYROXYLINS UND ZUSAMMENSETZUNG DESSELBEN.

I. Geschichte des Pyroxylins und Collodions.

Bevor man zur Kenntniss des eigentlichen Pyroxylins gekommen war, hatte schon Braconnot im Jahre 1833 durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke einen lebhaft brennbaren Stoff, das Xyloïdin, hergestellt[1]). Pelouze hatte 1838 dieses Product untersucht[2]) und ähnliche durch Behandlung von Papier, Leinenfaser, Baumwollgewebe, Hanffaser hergestellt, welche er für identisch mit Xyloïdin hielt und auf deren Anwendung er in Folge seiner raschen Brennbarkeit und Explosivität aufmerksam machte.

Schönbein in Basel hatte Anfangs 1846 die Schiessbaumwolle bei der Untersuchung über das Verhalten eines Gemenges von Schwefelsäure und Salpetersäure gegen organische Körper gefunden[3]). Böttger in Frankfurt a. M. hörte von dem Präparate und kam im August 1846[4]) selbständig auf das gleiche Verfahren zur Darstellung der Schiessbaumwolle wie Schönbein. Schönbein und Böttger vereinigten sich, um die practischen Vortheile des neuen Körpers weiter zu verfolgen.

Otto erfand 1846 nochmals das Pyroxylin und machte seine Darstellung aus Baumwolle und Salpetersäure bekannt[5]).

Knop in Leipzig[6]) fand bald darauf und unabhängig von ihm Kamarsch und Heeren[7]), dass man statt Salpetersäure ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure anwenden könne. Später wurde noch von Millon und Gaudin gezeigt[8]), dass man statt der Salpetersäure selbst ein frisch bereitetes Gemenge von Kali- oder Natronsalpeter mit Schwefelsäure anwenden könne und man fand, dass auch andere Arten von Cellulose, wie Papier[9]), Leinenfaser, Stroh, Holz[10]), Epidermis von Kaktus[11]) dieselbe Umwandlung erleiden.

1) Annal. Chim. Phys. Bd. 52, S. 290. Poggend. Annal. Bd. 29, S. 176.
2) Compt. rend. Bd. 7, 713. Journ. f. pract. Chem. Bd. 16, S. 168. John, Chem. Schrift. Bd. 5, S. 39. Fritsche, Poggend. Annal. Bd. 32, S. 481.
3) Poggend. Annal. Bd. 70, S. 320. Compt. rend. Bd. 23, S. 678. John, Chem. Schrift. Bd. 4, S. 204.
4) Ibid.
5) Augsburger Allgem. Zeitg. 5. Oct. 1846. Journ. f. pract. Chemie. Bd. 40, S. 193. Compt. rend. Bd. 23, S. 807.
6) Compt. rend. Bd. 23, S. 808.
7) Handwörterb. Chem. 1854. Bd. 6, S. 724.
8) Compt. rend. Bd. 23, S. 980, 1099. Auszug Journ. f. pract. Chem. Bd. 40, S. 418. Journ. f. pract. Chem. Bd. 40. 1847. S. 193.
9) Pelouze, Compt. rend. Bd. 7, S. 713. Journ. f. pract. Chem. Bd. 16, S. 168.
10) Bley, Compt. rend. Bd. 23, S. 809. Bonjeon, Compt. rend. Bd. 24, S. 190.
11) Payen, Compt. rend. Bd. 23, S. 999; Bd. 24, S. 81.

Die Löslichkeit gewisser Pyroxylinsorten wurde zuerst von Baudin im Jahre 1846[12]) entdeckt; da er aber keine practischen Resultate erzielte, ging die Entdeckung verloren und wurde im Jahre 1847 von Florès Domonte und Menard[13]) und etwa gleichzeitig von Meynard und Bégelow[14]) neu gemacht. Die Lösung heisst Collodion oder Collodium vom griechischen κολλαω, kleben.

Schon Domonte und Menard wiesen auf die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung des in Aether-Alkohol löslichen und des darin unlöslichen Pyroxylins hin. Dieselbe Unterscheidung machte Gaudin[15]).

In der Photographie hatte Gustav le Gray[16]) zuerst im Juni 1850 eine ätherische Lösung der Collodionwolle angewendet und das auf Glas aufgetragene durchsichtige Häutchen als photographischen Bildträger empfohlen. In seiner 1850 erschienenen Broschüre „Traité pratique de photographie sur papier et sur verre. Paris" heisst es im Anhang S. 42: „Ich erfand ein Verfahren mit Collodion auf Glas mit Fluorwasserstoff-Methyl-Aether, Fluorkalium und Fluornatrium gelöst in 40grädigem Alkohol, gemischt mit Aether und mit Collodion gesättigt; ich mache dann mit essig-salpetersaurem Silber empfindlich und erhalte so in der dunklen Kammer Bilder in 20 Sekunden im Schatten. Ich entwickele das Bild mit einer sehr schwachen Lösung von Eisenvitriol und fixire mit Hyposulfit. Ich hoffe mit diesem Processe eine sehr grosse Empfindlichkeit zu erreichen. Durch Anwendung von Ammoniak und Bromkalium erhalte ich grosse Verschiedenheiten im Erfolge."

Le Gray's Formel ist practisch unausführbar, weil Fluorkalium kein photographisches Bild gibt und Fluorwasserstoff-Aether überhaupt nicht bekannt war. Le Gray hat somit nur auf die Möglichkeit der Verwendung des Collodions in der Photographie hingewiesen. Nach seinen Angaben ist aber ein Arbeiten mit Erfolg damit gänzlich ausgeschlossen und hätte dasselbe nicht gebraucht werden können.

Das Verdienst, das Collodionverfahren zuerst öffentlich verständlich gemacht und brauchbare Vorschriften publicirt zu haben, gebührt Fred. Scott Archer († Mai 1857 zu London), welcher das nasse Collodionverfahren, wie es im Wesentlichen noch heute ausgeübt wird, im März 1851 in „The Chemist" publicirte, nachdem er schon seit 1849 seine Aufmerksamkeit dem Collodion zugewendet hatte. Archer wurde mit Le Gray in einen Prioritätsstreit über die Erfindung des Collodionverfahrens verwickelt, welcher sich mehrere Jahre hinauszog. Le Gray suchte in der zweiten Ausgabe seines „Traité" sein Prioritätsrecht durch den Nachweis zu wahren, dass er schon vor Herrn Archer (avant M. Archer) das Collodion verwendet habe, aber der Zufall spielte ihm einen neckischen Streich. Statt „avant M. Archer" las der Setzer: „avant de marcher", und so erfuhr die Welt mit Staunen, dass Le Gray schon „vor dem Gehen" sich des Collodions bedient habe[17]). Erst 1854 konnte Le Gray diesen Druckfehler berichtigen.

Archer beharrte hartnäckig darauf, dass ihm die Priorität gebühre und suchte seine Ansprüche im „The Liverpool and Manchester photogr. Journ. 1857. S. 121" zu begründen[18]), wobei er auch von Fanny Archer[19]) unterstützt wurde.

12) Guibert, „Histoire de nouveaux médicaments". Phot. Archiv. 1863. Bd. 4, S. 178.

13) Compt. rend. Bd. 23, S. 1087; Bd. 24, S. 87 und 390. Auszug Journ. f. pract. Chemie. Bd. 40, S. 421.

14) Gmelin, 4. Aufl. Bd. 7, Abth. 1, S. 625.

15) Compt. rend. Bd. 23, S. 980 und 1099. Journ. f. pract. Chemie. Bd. 40, S. 418.

16) Die öfters vorkommende Schreibart „Legray" ist falsch. Im 1. Band S. 7 findet sich dieselbe Schreibweise als Druckfehler.

17) Le Gray's Photographie, „Traité nouveau des procédés sur papier et verre" (ohne Jahrzahl). S. 90. Auch Monckhoven's Vollständ. Handb. d. Phot. 1864. Deutsch von De Roth. S. 164.

18) Auch Snelling's Phot. Journ. 1857. S. 256. Kreutzer, Jahrber. f. Phot. 1857. S. 506. — Archer hat auch zuerst auf Collodion-Negativen mit Quecksilberchlorid schöne Effecte erzielt (Horn, Phot. Journ. Bd. 15, S. 36). Ihm gebührt somit die Entdeckung der chemischen Verstärkung der Negative. — Archer's erste Arbeiten sind publicirt im „Chemist" (1851), Athenaeum, La Lumière (1851 und 1852), Humphrey's Journal (1851 u. ff.) u. A.

19) Revue photogr. 1857. Bd. 2, S. 207. Kreutzer, Jahrber. f. Phot. 1857. S. 506.

Archer's Anhänger benannten das Collodionverfahren nach dem Vorschlage Belloc's „Archerotypie“[20]. Jedenfalls machte sich Archer sowie später Fry und Bingham um die Einführung dieses Verfahrens in die Praxis verdient.

Auch Bingham wollte sich (trotz der besseren Ansprüche Le Gray's und Archer's) ebenfalls die Priorität der Entdeckung des Collodion-Verfahrens zueignen[21], ohne mit seinen Ansprüchen durchzudringen, obwohl er hinterher angab, er habe schon seit dem Januar 1851 mit Collodion gearbeitet[21]. Uebrigens erwarb sich Bingham durch seine Abhandlung „Ueber die Anwendung des Collodions in der Photographie“, worin er mit Nachdruck auf die photographischen Eigenschaften und Vorzüge des Collodions hinwies[22], grosse Verdienste um die Einführung des Collodions in der Photographie. Er wurde im Jahre 1851 von der englischen Regierung nach Paris gesandt, um die Pariser gekrönten Industrie-Artikel aufzunehmen. Hier fertigte er mittelst des Collodion-Verfahrens in kurzer Zeit 2500 Photographien an, was solches Aufsehen hervorrief, dass alle Photographen sich beeilten, das Daguerre'sche Verfahren bei Seite zu werfen und das neue zu adoptiren[23].

1854 machte Millet zuerst positive Bilder auf Email mittelst Collodion, welche er in der französischen Academie der Wissenschaften zeigte[24].

Im Jahre 1856 wurden zuerst in Manchester unendlich verkleinerte Porträte und Schriften auf Collodion hergestellt, die erst unter dem Microscop sichtbar wurden[25]. Früher noch war die Erzeugung photographischer Vergrösserungen nach microscopischen Präparaten bekannt geworden, wobei man sich des Collodions bediente.

Anfangs hatte man mit ausserordentlich ätherreichem Collodion gearbeitet. Allmählig brach sich das alkoholreiche Collodion Bahn, wobei namentlich die Engländer Elliot und Sutton (1858) und die Deutschen Kleffel, Liesegang und Schnauss (1859 bis 1860) an der Spitze standen (s. S. 125).

Genauere Kenntniss der chemischen und photographischen Eigenschaften der Collodionwolle verschafften die Arbeiten von Bechamp, Mann, Hadow, Hardwich, Wolfram und dem Verfasser, welcher die photographischen Eigenschaften der Pyroxyline studirte.

Im Verlaufe der fünfziger Jahre hatte der Collodionprocess im Negativverfahren eine solche Ausbreitung gewonnen, dass er zu Beginn der 1860er Jahre schon fast allgemein ausgeübt wurde und zwar in Verbindung mit dem Eisenentwickler, welcher den in den fünfziger Jahren dominirenden Pyrogallol-Entwickler in den Hintergrund gedrängt hatte.

Auch zu dem Trockenverfahren wurde Collodion frühzeitig verwendet. Das erste Collodiontrockenverfahren mit Präservativ und das erste Trockenverfahren auf rationeller Basis überhaupt war das im Jahre 1855 von Taupenot (Eiweiss-Collodion-Verfahren) angegebene[26]. Anfangs suchte man die Jodsilberschicht des nassen Verfahrens durch Ueberziehen mit Honig feucht und empfindlich zu erhalten. Die erste Mittheilung machte Lyte am 17. Juni 1854 in den „Notes and queries“, dann besonders Shadbold, welcher am 6. Juni 1854 in der Londoner photographischen Gesellschaft den Honig als Präservativ empfahl[27]. Das Harz-Trockenverfahren wurde bald darauf am 5. November 1855 von Robiquet und Duboscq in der „Revue photographique“ angezeigt[28] und 1856 vom Abbé Desprats genau beschrieben[29]. Trotzdem den beiden ersteren die Priorität der

20) Belloc, Les quattre branches de la Phot. Paris. 1858. S. 165.

21) Brief Bringham's an „La Lumière“ im Jahre 1854; Horn, Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 43.

22) Compt. rend. Mai 1854. Nr. 19. Dingler, Polyt. Journ. Bd. 125, S. 28.

23) Vogel, Die Photographie auf der Londoner Weltausstellung. 1863. S. 32.

24) Cosmos. März 1854. S. 261. Dingler. Bd. 131, S. 467. — Trotzdem erhielten Glover und Bold in Liverpool am 20. Febr. 1857 auf ganz dasselbe Verfahren ein Patent (Dingler. Bd, 147, S. 157).

25) La Lumière. 1856. S. 16. Kreutzer, Jahrber. f. Phot. 1856. S. 188.

26) Compt. rendus. Bd. 41, 384. Dingler. Bd. 138, S. 110. La Lumière. 1855. S. 141. Horn, Phot. Journ. Bd. 4, S. 69. The Chemist. 1857. Bd. 3, S. 188.

27) Kreutzer, Jahrber. f. Phot. 1857. S. 507.

28) La Lumière. 1857. S. 29. Kreutzer, Jahrber. f. Phot. 1857. S. 198 und 1856. S. 80. Compt. rend. Bd. 43, S. 1194.

29) Horn, Phot. Journ. 1856. Bd. 5, S. 69; Bd. 11, S. 42. La Lumière. 1856 und Revue phot. 1856.

Die Löslichkeit gewisser Pyroxylinsorten wurde zuerst von Baudin im Jahre 1846[12]) entdeckt; da er aber keine practischen Resultate erzielte, ging die Entdeckung verloren und wurde im Jahre 1847 von Florès Domonte und Menard[13]) und etwa gleichzeitig von Meynard und Bégelow[14]) neu gemacht. Die Lösung heisst Collodion oder Collodium vom griechischen κολλαω, kleben.

Schon Domonte und Menard wiesen auf die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung des in Aether-Alkohol löslichen und des darin unlöslichen Pyroxylins hin. Dieselbe Unterscheidung machte Gaudin[15]).

In der Photographie hatte Gustav le Gray[16]) zuerst im Juni 1850 eine ätherische Lösung der Collodionwolle angewendet und das auf Glas aufgetragene durchsichtige Häutchen als photographischen Bildträger empfohlen. In seiner 1850 erschienenen Broschüre „Traité pratique de photographie sur papier et sur verre. Paris" heisst es im Anhang S. 42: „Ich erfand ein Verfahren mit Collodion auf Glas mit Fluorwasserstoff-Methyl-Aether, Fluorkalium und Fluornatrium gelöst in 40grädigem Alkohol, gemischt mit Aether und mit Collodion gesättigt; ich mache dann mit essig-salpetersaurem Silber empfindlich und erhalte so in der dunklen Kammer Bilder in 20 Sekunden im Schatten. Ich entwickele das Bild mit einer sehr schwachen Lösung von Eisenvitriol und fixire mit Hyposulfit. Ich hoffe mit diesem Processe eine sehr grosse Empfindlichkeit zu erreichen. Durch Anwendung von Ammoniak und Bromkalium erhalte ich grosse Verschiedenheiten im Erfolge."

Le Gray's Formel ist practisch unausführbar, weil Fluorkalium kein photographisches Bild gibt und Fluorwasserstoff-Aether überhaupt nicht bekannt war. Le Gray hat somit nur auf die Möglichkeit der Verwendung des Collodions in der Photographie hingewiesen. Nach seinen Angaben ist aber ein Arbeiten mit Erfolg damit gänzlich ausgeschlossen und hätte dasselbe nicht gebraucht werden können.

Das Verdienst, das Collodionverfahren zuerst öffentlich verständlich gemacht und brauchbare Vorschriften publicirt zu haben, gebührt Fred. Scott Archer († Mai 1857 zu London), welcher das nasse Collodionverfahren, wie es im Wesentlichen noch heute ausgeübt wird, im März 1851 in „The Chemist" publicirte, nachdem er schon seit 1849 seine Aufmerksamkeit dem Collodion zugewendet hatte. Archer wurde mit Le Gray in einen Prioritätsstreit über die Erfindung des Collodionverfahrens verwickelt, welcher sich mehrere Jahre hinauszog. Le Gray suchte in der zweiten Ausgabe seines „Traité" sein Prioritätsrecht durch den Nachweis zu wahren, dass er schon vor Herrn Archer (avant M. Archer) das Collodion verwendet habe, aber der Zufall spielte ihm einen neckischen Streich. Statt „avant M. Archer" las der Setzer: „avant de marcher", und so erfuhr die Welt mit Staunen, dass Le Gray schon „vor dem Gehen" sich des Collodions bedient habe[17]). Erst 1854 konnte Le Gray diesen Druckfehler berichtigen.

Archer beharrte hartnäckig darauf, dass ihm die Priorität gebühre und suchte seine Ansprüche im „The Liverpool and Manchester photogr. Journ. 1857. S. 121" zu begründen[18]), wobei er auch von Fanny Archer[19]) unterstützt wurde.

12) Guibert, „Histoire de nouveaux médicaments". Phot. Archiv. 1863. Bd. 4, S. 178.

13) Compt. rend. Bd. 23, S. 1087; Bd. 24, S. 87 und 390. Auszug Journ. f. pract. Chemie. Bd. 40, S. 421.

14) Gmelin, 4. Aufl. Bd. 7, Abth. 1, S. 625.

15) Compt. rend. Bd. 23, S. 980 und 1099. Journ. f. pract. Chemie. Bd. 40, S. 418.

16) Die öfters vorkommende Schreibart „Legray" ist falsch. Im 1. Band S. 7 findet sich dieselbe Schreibweise als Druckfehler.

17) Le Gray's Photographie, „Traité nouveau des procédés sur papier et verre" (ohne Jahrzahl). S. 90. Auch Monckhoven's Vollständ. Handb. d. Phot. 1864. Deutsch von De Roth. S. 164.

18) Auch Snelling's Phot. Journ. 1857. S. 256. Kreutzer, Jahrber. f. Phot. 1857. S. 506. — Archer hat auch zuerst auf Collodion-Negativen mit Quecksilberchlorid schöne Effecte erzielt (Horn, Phot. Journ. Bd. 15, S. 36). Ihm gebührt somit die Entdeckung der chemischen Verstärkung der Negative. — Archer's erste Arbeiten sind publicirt im „Chemist" (1851), Athenaeum, La Lumière (1851 und 1852), Humphrey's Journal (1851 u. ff.) u. A.

19) Revue photogr. 1857. Bd. 2, S. 207. Kreutzer, Jahrber. f. Phot. 1857. S. 506.

Archer's Anhänger benannten das Collodionverfahren nach dem Vorschlage Belloc's „Archerotypie“[20]). Jedenfalls machte sich Archer sowie später Fry und Bingham um die Einführung dieses Verfahrens in die Praxis verdient.

Auch Bingham wollte sich (trotz der besseren Ansprüche Le Gray's und Archer's) ebenfalls die Priorität der Entdeckung des Collodion-Verfahrens zueignen[21]), ohne mit seinen Ansprüchen durchzudringen, obwohl er hinterher angab, er habe schon seit dem Januar 1851 mit Collodion gearbeitet[21]). Uebrigens erwarb sich Bingham durch seine Abhandlung „Ueber die Anwendung des Collodions in der Photographie“, worin er mit Nachdruck auf die photographischen Eigenschaften und Vorzüge des Collodions hinwies[22]), grosse Verdienste um die Einführung des Collodions in der Photographie. Er wurde im Jahre 1851 von der englischen Regierung nach Paris gesandt, um die Pariser gekrönten Industrie-Artikel aufzunehmen. Hier fertigte er mittelst des Collodion-Verfahrens in kurzer Zeit 2500 Photographien an, was solches Aufsehen hervorrief, dass alle Photographen sich beeilten, das Daguerre'sche Verfahren bei Seite zu werfen und das neue zu adoptiren[23]).

1854 machte Millet zuerst positive Bilder auf Email mittelst Collodion, welche er in der französischen Academie der Wissenschaften zeigte[24]).

Im Jahre 1856 wurden zuerst in Manchester unendlich verkleinerte Porträte und Schriften auf Collodion hergestellt, die erst unter dem Microscop sichtbar wurden[25]). Früher noch war die Erzeugung photographischer Vergrösserungen nach microscopischen Präparaten bekannt geworden, wobei man sich des Collodions bediente.

Anfangs hatte man mit ausserordentlich ätherreichem Collodion gearbeitet. Allmählig brach sich das alkoholreiche Collodion Bahn, wobei namentlich die Engländer Elliot und Sutton (1858) und die Deutschen Kleffel, Liesegang und Schnauss (1859 bis 1860) an der Spitze standen (s. S. 125).

Genauere Kenntniss der chemischen und photographischen Eigenschaften der Collodionwolle verschafften die Arbeiten von Bechamp, Mann, Hadow, Hardwich, Wolfram und dem Verfasser, welcher die photographischen Eigenschaften der Pyroxyline studirte.

Im Verlaufe der fünfziger Jahre hatte der Collodionprocess im Negativverfahren eine solche Ausbreitung gewonnen, dass er zu Beginn der 1860er Jahre schon fast allgemein ausgeübt wurde und zwar in Verbindung mit dem Eisenentwickler, welcher den in den fünfziger Jahren dominirenden Pyrogallol-Entwickler in den Hintergrund gedrängt hatte.

Auch zu dem Trockenverfahren wurde Collodion frühzeitig verwendet. Das erste Collodiontrockenverfahren mit Präservativ und das erste Trockenverfahren auf rationeller Basis überhaupt war das im Jahre 1855 von Taupenot (Eiweiss-Collodion-Verfahren) angegebene[26]). Anfangs suchte man die Jodsilberschicht des nassen Verfahrens durch Ueberziehen mit Honig feucht und empfindlich zu erhalten. Die erste Mittheilung machte Lyte am 17. Juni 1854 in den „Notes and queries“, dann besonders Shadbold, welcher am 6. Juni 1854 in der Londoner photographischen Gesellschaft den Honig als Präservativ empfahl[27]). Das Harz-Trockenverfahren wurde bald darauf am 5. November 1855 von Robiquet und Duboscq in der „Revue photographique“ angezeigt[28]) und 1856 vom Abbé Desprats genau beschrieben[29]). Trotzdem den beiden ersteren die Priorität der

20) Belloc, Les quattre branches de la Phot. Paris. 1858. S. 165.

21) Brief Bringham's an „La Lumière“ im Jahre 1854; Horn, Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 43.

22) Compt. rend. Mai 1854. Nr. 19. Dingler, Polyt. Journ. Bd. 125, S. 28.

23) Vogel, Die Photographie auf der Londoner Weltausstellung. 1863. S. 32.

24) Cosmos. März 1854. S. 261. Dingler. Bd. 131, S. 467. — Trotzdem erhielten Glover und Bold in Liverpool am 20. Febr. 1857 auf ganz dasselbe Verfahren ein Patent (Dingler. Bd, 147, S. 157).

25) La Lumière. 1856. S. 16. Kreutzer, Jahrber. f. Phot. 1856. S. 188.

26) Compt. rendus. Bd. 41, 384. Dingler. Bd. 138, S. 110. La Lumière. 1855. S. 141. Horn, Phot. Journ. Bd. 4, S. 69. The Chemist. 1857. Bd. 3, S. 188.

27) Kreutzer, Jahrber. f. Phot. 1857. S. 507.

28) La Lumière. 1857. S. 29. Kreutzer, Jahrber. f. Phot. 1857. S. 198 und 1856. S. 80. Compt. rend. Bd. 43, S. 1194.

29) Horn, Phot. Journ. 1856. Bd. 5, S. 69; Bd. 11, S. 42. La Lumière. 1856 und Revue phot. 1856.

Erfindung gebührt, wird doch häufig letzterer der Urheber des Verfahrens genannt; obschon Desprats nur zuerst genau die Vortheile und Verhältnisse des Harzzusatzes beschrieb.

Norris erkannte 1856 den wichtigen Einfluss der Qualität des Pyroxylin auf Trockenplatten; er fand die Rückwirkung der Porosität und Zerreisslichkeit der Collodionhaut auf die Empfindlichkeit und Entwicklungsfähigkeit der Trockenplatten[30]), er hob die Empfindlichkeit der mit Gelatine-Ueberzug conservirten Trockenplatten zuerst hervor. In eine neue Aera trat das Trockenverfahren durch die von Russel im Jahre 1862 erfundene[31]) alkalische Entwickelung mit Pyrogallol, welche eine bedeutende Abkürzung der Belichtungszeit gegenüber der sauren Entwickelung gestattet.

Die Collodion-Emulsionen wurden 1861 von Gaudin zuerst beschrieben, wurden aber erst 1865 durch Sayce und Bolton im Negativ-Verfahren brauchbar gemacht; sie erkannten den hohen Werth des Bromsilbers in der Collodion-Emulsion. Um die weitere Ausbildung des Collodion-Emulsions-Verfahrens haben sich Carey Lea, Worthley, Chardon, Warnerke u. A. verdient gemacht (s. u.).

Während im nassen Negativverfahren, sowie im gewöhnlichen Trocken- als im Bromsilber-Emulsions-Process das Collodion fast ausschliesslich verwendet wurde, konnte es sich im positiven Copirprocess nicht recht Eingang verschaffen. Seit Alb. Moitessier im Jahre 1855 seine Collodionpositive auf Emailpapier der französischen Academie der Wissenschaften übergeben hatte[32]), war ein Zeitraum von zehn Jahren verstrichen, während welcher Zeit das Albuminpapier eine unbeschränkte Herrschaft in der Praxis übte. Collodion auf Papier im Copirprocess hatte J. Wothly in Aachen 1864 in die Praxis eingeführt[33]) und Simpson[34]) hatte das Verfahren verbessert. In bedeutenderem Masse wurde dieses Collodionpapier verwendet als es Obernetter 1868 in den Handel brachte[35]). Trotzdem derartige Papier-Collodionpositive sich durch besondere Feinheiten auszeichnen, kamen sie bald ausser Gebrauch, weil an ihre Verwendung sich mannigfache Uebelstände knüpfen.

II. Zusammensetzung des Pyroxylins.

Die chemische Zusammensetzung des Pyroxylins war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Verfasser hat selbst im Jahre 1879 ausgedehnte Arbeiten über diesen Gegenstand angestellt und auch die Angaben anderer Forscher in seiner damaligen Abhandlung[36]) angeführt. Es sei auf dieselbe verwiesen und hier nur ein Auszug mitgetheilt. Mittheilung von vielen Recepten über die Herstellung von Collodionwolle liegt nicht im Plane dieses Werkes (vergl. S. 117).

Cellulosehexanitrat, $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$. Eigentliche Schiessbaumwolle. — Die Existenz dieser Verbindung war zweifelhaft. Ein Theil der Chemiker fasste das salpetersäurereichste Pyroxylin als Pentanitrat auf (Pelouze und Maurey[37]), Champion und Pellet, Wolfram), der andere Theil als Hexanitrat (Walter Crum, Gerhardt, Schrötter, Schneider und Rettenbacher[38]), Abel[39]), sowie der Verfasser).

30) S. Pyroxylin für's Trockenverfahren.

31) The British Journal of Phot. 15. Nov. 1862. Phot. Arch. Bd. 3. 1862. S. 248. Horn, Phot. Journ. Bd. 19, S. 51.

32) Vergl. Phot. Corresp. Bd. 2, S. 213.

33) Phot. Corresp. 1864. Bd. 1, S. 24. 54. 141. 178.

34) Phot. Corresp. Bd. 2, S. 247. — Ueber den practischen Werth derselben s. Phot. Arch 1866. Bd. 7, S. 1.

35) Phot. Corresp. 1868. Bd. 5, S. 47.

36) Sitzungsberichte der k. Academ. d. Wissensch. in Wien. 1879. II. Abth. Märzheft.

37) Compt. rend. Bd. 59, S. 363. Chem. Centralbl. 1865. S. 457. Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 174, S. 209.

38) Jahrber. d. Chemie. 1864. S. 798. Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 174, S. 209.

39) Phil. Magaz. [4] Bd. 32, S. 185. Journ. f. pract. Chemie. Bd. 101, S. 488. — Berliner Berichte. Bd. 9, S. 1939. Jahresber. d. reinen Chemie. 1876. S. 156.

Ueber die Bildungsweise der Schiessbaumwolle herrscht kein Zweifel mehr; sie entsteht bei der Einwirkung eines Gemenges von concentrirter Salpetersäure (d = 1,5) und concentrirtem reinem Schwefelsäurehydrat (66° B.) auf Cellulose. Man kann die Säure in verschiedenem Verhältnisse nehmen. Crum mischte 3 Vol. Salpetersäure (d = 1,517) und 1 Vol. Schwefelsäure (d = 1,84) und erhielt nahezu reines Hexanitrat. (An der Genauigkeit seiner Stickhoffbestimmung ist wegen der Verlässlichkeit der von ihm angewandten analytischen Methode nicht zu zweifeln.) v. Lenk und Abel wenden einen Ueberschuss von Schwefelsäure an. Auch die Versuche des Verfassers führten ihn zu demselben Resultate. Verfasser taucht Baumwolle in ein Gemisch von 3 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure und lässt bei 10° C. durch 24 Stunden stehen.

Es werden aus 100 Gewichtstheilen Baumwolle 175 bis 180 Gewichtstheile Pyroxylin erhalten. Eine geringe Menge organischer Substanz bleibt in der klaren Salpeterschwefelsäure gelöst; denn dieselbe entwickelt beim Erhitzen etwas salpetrige Dämpfe und bräunt sich und enthält geringe Mengen von Oxalsäure, welche sich aus der verdünnten mit Bariumnitrat gefällten Säure nach dem Abstumpfen mit Ammoniak nachweisen lässt (durch Zusatz von $CaCl_2$).

Diese Schiessbaumwolle enthält immer noch in Aetheralkohol lösliche Pyroxyline von geringerem Salpetersäuregehalt, welche durch ein bis zweitägige Digestion mit einem mehrmals gewechselten Gemenge von 3 Theilen Aether und 1 Theil Alkohol (95°) zum grossen Theil entfernt werden können. Der Aetheralkohol lässt auf Zusatz einer grossen Menge Wasser das gelöste Pyroxylin flockig ausfallen. Solche lösliche Pyroxyline fand Verf. in variablen Mengen von 1,2 bis 5,8 Perc. in der nach dem beschriebenen Verfahren dargestellten Schiessbaumwolle vor[40]). Ein zu grosser Zusatz von Alkohol zum Aether bewirkt die unvollständigere Extraction der niedrigeren Cellulosenitrate; so zieht z. B. ein Gemenge von 1 Theil Aether und 2 Theilen Alkohol schon sehr wenig Löbliches aus, eine Erscheinung, welche in dem Verhalten der einzelnen Cellulosenitrate ihre Erklärung findet. Dem Cellulosehexanitrat ist nämlich mehr oder weniger Pentanitrat nebst Tetranitrat beigemengt, welche durch Aetheralkohol ausgezogen werden können. Eine mehrtägige Digestion ist zur Entfernung der löslichen Bestandtheile nothwendig.

Die Zusammensetzung des Productes ist dann die des Hexanitrates.

Das nach obiger Methode dargestellte Cellulosehexanitrat hat die Structur der Baumwolle und zeichnet sich vor den anderen Pyroxylinen durch seine leichte Entzündlichkeit und seine Explosivität (wenn es auch durch Schlag und Stoss nur schwer zur Detonation zu bringen ist), seine Unlöslichkeit in Aether, absoluten Alkohol, Aetheralkohol, Eisessig, Methylalkohol aus. Essigäther löst das Hexanitrat nicht, weder in der Kälte noch in der Wärme, auch nach Zusatz von etwas Aether nicht; höchstens quillt die Faser etwas auf, ohne die Structur zu verlieren. Dagegen quillt es in Aceton stark auf und bildet eine durchsichtige Gallerte, welche bei einem grossen Ueberschusse von Aceton allmählig in eine Lösung übergeht.

Die Entzündungstemperatur liegt bei 160° bis 170° C.

Erst beim tagelangen Erhitzen des Hexanitrates auf 100° C. in einer lose verschlossenen Eprouvette konnte Verf. eine Gelbfärbung bemerken; zugleich war eine geringe Menge Salpetersäure und Untersalpetersäure entwichen. Ist das Hexanitrat schlecht gewaschen, enthält es nur eine Spur freier Säure, so reagirt es schon nach einstündigem Erhitzen auf 100° C. stark sauer und riecht nach Untersalpetersäure. Die mit Aether-Alkohol gewaschene Schiessbaumwolle zeigt diese Eigenschaft selten; ganz haltbar ist nur eine mit schwach alkalischem Waschwasser digerirte, dann mit reinem Wasser gewaschene Schiessbaumwolle, welche auch nach jahrelangem Aufbewahren ihre neutrale Reaction behält.

Wird Cellulosehexanitrat mit einem der unten angeführten verdünnten warmen Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt (wie man sie zur Darstellung von Collodionwolle verwendet), so geht es in ein stikstoffärmeres in Aetheralkohol lösliches Pyroxylin über.

Bemerkenswerth ist es, dass Verfasser mit Gemengen von Kalisalpeter und Schwefelsäure, die sich zur Collodionwollbereitung ganz gut eignen, unter keinen

40) Abel fand einmal den Gehalt an löslichem Pyroxylin von 1 bis 1,5 Perc. (Dingler, Polyt. Journ. Bd. 185, S. 154. 157), und in käuflicher Schiessbaumwolle stieg der Gehalt an löslichem Pyroxylin sogar bis 12 Perc. (Jahrber. der reinen Chemie. 1876. S. 156).

Umständen Cellulosehexanitrat erhielt. Derartige Gemenge zeigen immer die Neigung, Collodionpyroxyline (d. i. Pentanitrat und Tetranitrat) zu geben. Schwer erhält man damit in Alkohol-Aether unlösliche Pyroxyline, selbst bei Anwendung von ganz concentrirter Schwefelsäure. Es gibt wohl z. B. ein Gemenge von 40 ccm concentrirter Schwefelsäure mit 25 g trockenem Kalisalpeter mit 40° bis 45° C. ein in Aetheralkohol unlösliches Pyroxylin, welches aber nach der Extraction mit Aetheralkohol dennoch keinen höheren Stickstoffgehalt als 12,94 Perc. enthielt; es scheint trotz der 24stündigen Digestion die Faser im Innern nicht genügend verändert worden zu sein; in der That durchdringt das Gemenge von Kalisalpeter und Schwefelsäure nur schwer die Baumwolle. Gemenge von 100 ccm Schwefelsäure (66° B.) mit 100 g Kalisalpeter geben bei 60° bis 70° C. schon nach 6 bis 10 Minuten lösliche Collodionwollen, obschon das Gemisch gar kein Wasser enthält.

Cellulosepentanitrat, $C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$. — Schon zu wiederholten Malen wurde diese Formel der Schiessbaumwolle beigelegt, aber immer irrthümlich. Man hielt die eigentliche Schiessbaumwolle für das Pentanitrat und leugnete die Existenz des Hexanitrates. Die Veranlassung zu dieser Ansicht mag eine zweifache Wurzel haben; theils die Verunreinigung des in Alkohol-Aether unlöslichen Hexanitrates mit Collodionpyroxylin (Penta- und Tetranitrat), oder mangelhafte Nitrirung des Productes, theils legte man der Gewichtszunahme der Cellulose beim Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure eine zu grosse Beweiskraft zu[41]). Die „Pentanitrocellulose“ soll nach diesen Ansichten in Aetheralkohol unlöslich sein.

Das eigentliche Cellulosepentanitrat, dessen Entstehen der Verfasser häufig beobachtete, hat andere Eigenschaft; es unterscheidet sich von dem Hexanitrat durch seine Löslichkeit in Aetheralkohol.

Cellulosepentanitrat entsteht immer beim Behandeln von Baumwolle mit stark concentrirten Säuregemischen und bei niedriger Temperatur; ein bedeutender Schwefelsäurezusatz zur Salpetersäure (von mindestens gleichem Volumen) befördert die Entstehung der genannten Verbindung. Auf diese Weise entsteht das Pentanitrat niemals rein, sondern entweder mit Hexanitrat gemengt (dann waren die Säuren zu concentrirt; das Pyroxylin ist dann partiell in Aetheralkohol unlöslich) oder mit Tetranitrat verunreinigt (dann ist das Pyroxylin mit zu verdünnten Säuren dargestellt und in Aetheralkohol völlig löslich). Bei seiner mehrere hundert einzelne Experimente umfassenden Versuchsreihe über die Bildung der Nitrate der Cellulose erhielt Verfasser häufig pentanitrathaltige Cellulosen:

1. Das nach obiger Vorschrift hergestellte Hexanitrat gibt an Aetheralkohol ein Pyroxylin ab, welches nach dem Fällen aus der äther-alkoholischen Lösung mit Wasser als leichte, weisse, flockige Masse erhalten wird. Es hatte den Stickstoffgehalt von 11,98 Perc., war also ein Gemenge von Pentanitrat mit Tetranitrat und zwar ungefähr zu gleichen Theilen.

2. Ein Gemenge von 2 Vol. Schwefelsäure (d = 1,845) mit 1 Vol. Salpetersäure (d = 1,42) gab bei einer anfänglichen Einwirkungstemperatur von 63° C. und 15stündiger Einwirkung des dem allmähligen Erkalten überlassenen Gemenges ein Pyroxylin, welches 12,99 Perc. Stickstoff enthielt, also als Cellulosepentanitrat anzusehen wäre. Beim Behandeln mit Aetheralkohol wurde aber ein Theil gelöst, und das Unlösliche hatte ein Gehalt von 13,86 Perc. Stickstoff, welcher dem Hexanitrat nahekommt. Durch die blosse Analyse des Rohproductes darf man sich also nicht verleiten lassen, einem Pyroxylin eine Formel zu geben. Hier lag offenbar ein Gemenge von Hexanitrat mit Penta-, ja vielleicht Tetranitrat vor.

3. Beim Digeriren von Baumwolle mit einem auf gewöhnliche Lufttemperatur abgekühlten Gemische von gleichem Vol. concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure (d = 1,40) durch 1 bis 5 Stunden war das Pyroxylin in Aetheralkohol gänzlich löslich und hatte einen Stickstoffgehalt von 12,31 bis 12,42 Perc. Oder beim zweitägigen Digeriren von gleichem Vol. concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure (d = 1,42) bildet sich ein in Aetheralkohol lösliches Pyroxylin von 12,35 bis 11,92 Perc. Stickstoffgehalt.

Andere Collodionwollen mit 11,6 bis 12,0 Perc. Stickstoff wurden häufig erhalten; alle gaben sehr leimartige Collodien. Der zu niedrige Stickstoffgehalt rührt offenbar von einem Gehalte an Cellulosetetranitrat her, welches sich unter

41) In der That entspricht diese Gewichtszunahme bei der Darstellung der Schiessbaumwolle eher der Formel des Pentanitrates als der des Hexanitrates; Verf. legt diesem Umstande wenig Werth bei, da die Säuren etwas auflösen und die elementare Zusammensetzung der Schiessbaumwolle den Ausschlag gibt.

nahezu denselben Verhältnissen wie das Pentanitrat bildet. Etwa beigemengtes Hexanitrat ist leicht durch Digestion mit Aetheralkohol zu entfernen, wie bei der Beschreibung des Hexanitrates gezeigt wurde. Sehr schwer ist dagegen die Entfernung des Tetranitrates, welche dem Verf. trotz vielfacher Versuche nicht vollständig gelang.

Am besten geschieht die Reinigung des Pentanitrates nnch der folgenden Methode, welche auf der Unlöslichkeit des Pentanitrates in sehr ätherarmen Alkohol, in welchem das Tetra- und Trinitrat löslich sind, basirt. Man begiesst das sub 3 zu Beginn beschriebene Pyroxylin mit Aether, dem sehr wenig Alkohol (nur so viel, dass das Pyroxylin sich zu lösen beginnt) zugesetzt ist. Nach einigen Tagen hatte sich eine dicke gelatinöse Masse gebildet, welche träge floss (Hexanitrat war nicht vorhanden, weil nichts Faseriges ungelöst blieb). Diese Lösung giesst man in einen Ueberschuss von Alkohol von 93° Tr. (etwa das 3fache Vol.); es scheidet sich das Pentanitrat aus der Lösung in Form einer klaren Gallerte aus, welche nach ruhigem Stehen sich zu Boden setzt und erst beim Decantiren der Flüssigkeit sichtbar wird. Diese Masse sammelt man auf einem Leinwandfilter, wäscht mit Alkohol und legt das Filter sammt Inhalt in Wasser, um das Eintrocknen des Pentanitrates zu verhindern. Nach einigen Stunden lässt sich das Pyroxylin leicht als nicht mehr klebrige Masse entfernen; sie erscheint nach dem Trocknen gummös. Dass das Cellulosepentanitrat durch diese Operation wirklich gereinigt worden war, zeigte die Analyse. Es fanden sich 12,57 Perc. Stickstoff.

Diese Methode der Fällung gelingt nur, wenn die ätherische Lösung genügend concentrirt ist und das angewendete Pyroxylin nicht zu arm an Pentanitrat ist; denn auch das Pentanitrat ist nicht ganz unlöslich in starkem Alkohol und der Verlust ist immer gross. Zu schwacher Alkohol fällt auch das Tetranitrat, eignet sich also nicht zur Trennung.

Unvollständiger gelingt die Reinigung des Tetranitrats durch Auskochen mit absolutem Alkohol (welcher ein wenig Trinitrat entzieht) und Digeriren bei gewöhnlicher Temperatur mit Eisessig.

4. Sehr rein entsteht das Cellulosepentanitrat durch Auflösen von Pyroxylin in warmer Salpetersäure und Fällung der klaren Lösung durch überschüssige Schwefelsäure. Die Beobachtung, dass Schiessbaumwolle sich zwischen 80 und 90° C. in concentrirter Salpetersäure löst und durch Vitriolöl in weissen amorphen Flocken gefällt wird, machte schon de Vrij[42]), ohne dass er das Product untersucht hätte.

In Aether-Alkohol ist das Cellulosepentanitrat löslich, in reinem Aether ist es unlöslich, ebenso in reinem Alkohol, dagegen in Essigäther leicht löslich. Bei 100° C. ballt sich das weisse Pulver zusammen. Kalte Essigsäure löst es nur wenig. Kalilauge führt es in Cellulosedinitrat über. Die äther-alkoholische Lösung gibt beim Verdunsten auf einer Glasplatte eine durchsichtige Haut. Die Ausbeute beträgt 6 bis 10 Perc. vom Gewichte des angewendeten Pyroxylins. Die Analysen zeigen deutlich, dass die Zusammensetzung des ursprünglich angewendeten Pyroxylins sich durch das Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Schwefelsäure sich geändert hat, nämlich dass der Stickstoffgehalt gestiegen ist: das hauptsächlich Tetranitrat enthaltende Pyroxylin geht in Pentanitrat über. Auffallend ist die Erscheinung, dass auf diese Weise als salpetersäurereichste Verbindung das Pentanitrat entsteht, während Hexanitrat zu erwarten war, denn in dem genannten Gemische geht reine Baumwolle in Hexanitrat über.

Das nach den ersterwähnten Methoden erhaltene Pentanitrat (direct durch Nitriren von Baumwolle mit den entsprechenden Gemischen) hat die meisten Eigenschaften mit dem durch Fällen aus salpetersaurer Lösung erhaltenen gemeinsam: die Löslichkeit in Aetheralkohol, in Essigäther. Unlöslichkeit in reinem Aether und reinem Alkohol. Dagegen zeigt die äther-alkoholische Lösung des ersteren eine ausgesprochen dickere, fast leimartige Consistenz, während die letztere dünnflüssig ist und sich auch mit ätherärmeren Gemischen als erstere herstellen lässt.

Die beschriebene Verbindung ist das wirkliche Cellulosepentanitrat, welches nicht als ein mit Hexanitrat verunreinigtes Tetranitrat betrachtet werden darf, weil die völlige Löslichkeit in Aetheralkohol gegen die Anwesenheit des in diesem Lösungsmittel unlöslichen Hexanitrats spricht.

Cellulosetetranitrat, $C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$ und Cellulosetrinitrat oder eigentliche Collodionwolle oder Collodionpyroxylin $C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3$, bilden sich bei der Darstellung von Collodionwolle immer nebeneinander, voraus-

42) Compt. rend. Bd. 24, S. 19. Gmelin. Bd. 7, Abth. 1, S. 623.

gesetzt, dass die Säuren nicht zu concentrirt und genügend warm waren. Diese Zusammensetzungen haben die Collodionwollen von S. 116. Andere Beispiele sind:

1. Das durch Behandeln von Baumwolle mit einem Gemenge von 1 Vol. Schwefelsäure ($d = 1{,}845$) und 1 Vol. Salpetersäure ($d = 1{,}38$) bei 65° C. durch 5 bis 10 Minuten entstehende Pyroxylin nähert sich also dem Tetranitrat; jedoch ist die Verbindung nicht ganz rein. Sie ist in Aether-Alkohol vollständig löslich.

2. Ein Gemenge von gleichen Vol. Schwefelsäure ($d = 1{,}845$) und Salpetersäure ($d = 1{,}40$) gab bei 80° C. durch 15 Minuten langes Behandeln von Baumwolle ein ähnlich zusammengesetztes Pyroxylin.

Hierher gehört auch die Schering'sche Collodionwolle, welche die Zusammensetzung des Tetranitrates hat.

3. Ein Gemenge von 80 ccm Salpetersäure ($d = 1{,}38$ bis $1{,}39$) und 100 ccm Schwefelsäure ($d = 1{,}845$) gibt bei 65 bis 70° C. ein kurzfaseriges Pyroxylin. Wendet man zu viel Baumwolle an, so wird sie zerstört. Einwirkung 5 bis 10 Minuten. Das Product enthält 10,12 Perc. Stickstoff, ist also ein Gemenge von Tetranitrat mit viel Trinitrat.

Die Trennung des Tetranitrates und Trinitrates gelang dem Verfasser nicht, obschon sie in ihrem Verhalten eine merkliche Verschiedenheit zeigen. Das Tetranitrat (richtiger gesagt, die an Tetranitrat reichen Collodionwollen) sind in reinem Aether und reinem Alkohol unlöslich (auch in der Wärme), dagegen leicht löslich in Aetheralkohol, Essigäther, Holzgeist, einem Gemenge von Essigsäure und Alkohol, Essigsäure und Aether. In kaltem Eisessig ist es kaum, in kochendem langsam löslich. Das Trinitrat (d. h. die an diesem reichen Gemische) werden von absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur allmälig aufgelöst; ein grosser Aetherüberschuss fällt die concentrirte alkohol-ätherische Lösung milchig. Es ist in Essigäther, Holzgeist, kochendem Eisessig leicht löslich.

Durch Behandlung mit concentrirter Salpeter-Schwefelsäure geht sowohl Tetranitrat wie Trinitrat in Penta und Hexanitrat über, Kalilauge und Aetzammoniak verwandelt sie in Dinitrat; sie verhalten sich im Allgemeinen dem Hexanitrat analog.

Die beschriebene Verbindung muss das wirkliche Cellulosetrinitrat sein und darf nicht etwa als ein Gemenge von Tetranitrat mit Dinitrat aufgefasst werden. Das Dinitrat hat nämlich die charakteristische Eigenschaft, aus der alkohol-ätherischen Lösung milchig trübe einzutrocknen und schon in ganz geringer Menge dem Tetranitrat beigemengt, die Collodionhaut trübe erscheinen zu lassen. Ist die aus irgend einem Pyroxylin erhaltene Collodionhaut (auf Glas) klar und blank, so kann Dinitrat — auch nicht in kleinen Mengen — vorhanden sein, wovon sich Verf. durch directe Versuche mit reinem Dinitrat überzeugte. Der sich der Zusammensetzung des Trinitrates nähernde Stickstoffgehalt kann also nicht einer Beimengung von Dinitrat zugeschrieben, sondern muss auf die Anwesenheit des Cellulosetrinitrates zurückgeführt werden. Die Annahme der Existenz dieser Verbindung hält Verf. also für begründet, wenn ihm auch die Darstellung der reinen Substanz bis jetzt nicht gelang.

Cellulosedinitrat, $C_{12}H_{13}O_8(NO_3)_2$, entsteht immer als letztes Product der Salpetersäure entziehenden Einwirkung von Kali oder Ammoniak auf die anderen Cellulosenitrate, ausserdem bei der Einwirkung von sehr verdünnter und heisser Salpeter-Schwefelsäure auf Cellulose, wenn das Pyroxylin schon unter theilweiser Zersetzung und Entwickelung von rothen Dämpfen sich zu lösen beginnt.

Wird eine Lösung von Pyroxylin in Aetheralkohol mit Kalilauge oder Ammoniak behandelt, so geht dasselbe aus dem Zustande des Penta- und Tetranitrates allmälig in Trinitrat und schliesslich in Dinitrat über, welches keine Salpetersäure mehr abgibt, sondern bei der fortgesetzten Einwirkung von Alkalien gänzlich zersetzt wird, organische Säuren bildet und verharzt.

Diese Reaction kann in folgender Weise durchgeführt werden:

Das Collodion wird mit concentrirter wässeriger Kalilauge geschüttelt; nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit braun und es setzt sich eine dunkle theerartige alkalische Flüssigkeit am Boden ab. Die äther-alkoholische Lösung enthält nichts durch Wasser Fällbares mehr. Die wässerige alkalische Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, durch Essigsäure schwach angesäuert: es scheidet sich ein feinflockiger Niederschlag aus, welchen Verf. durch Lösen in Alkoholäther reinigte und in Form eines gelblich-weissen leichten Pulvers erhielt. Es enthielt 7,05 Perc. Stickstoff.

Besser ist es, das Kali in alkoholischer Lösung dem Collodion zuzusetzen, nach etwa 1 Stunde das dünnflüssig gewordene Collodion mit wenig Wasser zu versetzen und aus dieser wässerigen alkalischen Lösung wie oben durch Essigsäure das Cellulosedinitrat auszuscheiden. Es bildet sich hierbei weniger von den theerigen Nebenproducten.

Die Analyse des zerriebenen und im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Cellulosedinitrates ergab, dass es Cellulosedinitrat ist.

Das Cellulosedinitrat ist je nach der Darstellung ein gelbliches Gummi oder ein flockiges Pulver. Es ist (wie alle gefällten Pyroxyline) nur schwer entzündlich und verpufft bei 175° C. Es ist in Alkoholäther, absolutem Alkohol, Eisessig, Holzgeist, Essigäther, Aceton leicht, sehr schwer in reinem Aether löslich. In äther-alkoholischer Kalilauge ist es löslich, ebenso in wässeriger Lauge (nach oben erwähnter Methode aus kalischem Collodion gefällt) und aus diesen Lösungen nur durch Säuren fällbar. Jedesmal wird ein grosser Theil des Dinitrates beim Lösen in Kalilauge zerstört und geht in eine braunschwarze gummöse Masse über. Charakteristisch ist das Verhalten der äther-alkoholischen Lösung, welche auf eine Glasplatte verdunstet, eine opake, milchigtrübe, mürbe Collodionhaut hinterlässt; auch gutes Collodion erhält durch eine kleine Beimischung von Dinitrat dieselbe Eigenschaft.

Dass bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf eine Lösung von Collodionwolle in etwas wasserhaltigem Alkoholäther allmälig das Cellulosedinitrat entsteht, hat Wolfram nachgewiesen.

Verfasser fand, dass festes Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat mit Collodion geschüttelt, in einigen Tagen salpetersaures Kali und Cellulosedinitrat bildet, welches sich merkwürdiger Weise ebenfalls mit dem am Boden der Flasche befindlichem Kalium- oder Natrium-Carbonat verbindet, so dass der Aetheralkohol kein Pyroxylin mehr enthält. Essigsäure fällt aus der wässerigen Pottaschelösung flockiges Cellulosedinitrat von den erwähnten Eigenschaften.

Augenscheinlich existiren Verbindungen von Cellulosedinitrat mit Alkalien, welche in Aetheralkohol unlöslich, in Wasser löslich sind, und durch Säuren, unter Fällung von Dinitrat zersetzt werden.

ZWOLFTES CAPITEL.

SORTEN DES PHOTOGRAPHISCHEN PYROXYLINS.

I. Darstellung und Handelssorten des Pyroxylins.

Im Handel kommt Pyroxylin für pharmaceutische und photographische Zwecke, sowie Schiessbaumwolle, vor; ersteres gibt häufig Collodion, welches für photographische Zwecke zu dickflüssig ist.

Meistens wird Collodionwolle verwendet, welche aus reiner Baumwolle dargestellt ist[1]). Daneben kommt noch Collodion-

1) Die Collodionwolle wird entweder mittelst eines Gemisches von Schwefelsäure mit Salpetersäure oder von Schwefelsäure mit Salpeter dargestellt. — Vorschriften zur Darstellung von Collodionwolle mittelst Schwefelsäure und Salpetersäure geben unter Anderen Hardwich (Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 272). Auch Vogel's Lehrbuch der Photographie — Für Collodion-Emulsionen s. Warnerke's Vorschrift (Bull. Assoc. Belge de Phot. 1876. Phot. Archiv. 1878. S. 37. Phot. Mitth. Bd. 14, S. 301) und Cooper's Vorschrift (Phot. Archiv. 1871. S. 79 und 1872. S. 28).

Hardwich mischt:

Schwefelsäure von 1,845 bei 15° C.	500	ccm
Salpetersäure von 1,457 bei 15° C.	170	„
Wasser*)	140	„

Man giesse zuerst das Wasser in das Gefäss, sodann die Salpetersäure und zuletzt das Vitriolöl, mische alles gut durch Umrühren und erforsche die Temperatur. Wenn das Thermometer bis 74 oder 77° C. steigt, so muss man die Säure abkühlen lassen, bis sie genau auf 66° C. steht. Dann tauche man entfettete Baumwolle, wie man sie auch zu chirurgischen Zwecken benutzt, in ausgezupften Flocken von je 2 g ein, und zwar zehn solcher Portionen, also zusammen 20 g. Diese Operation mit dem Andrücken an die Wände des Gefässes wird ungefähr eine und eine halbe Minute in Anspruch nehmen, worauf das Gefäss zugedeckt und neun Minuten stehen gelassen wird. Der Vorgang ist schon nach fünf Minuten beendigt, aber die weiteren fünf Minuten erzeugen, obgleich sie eine grössere Auflösung und daher Gewichtsverlust des Pyroxylins um 15 Procent bewirken, ein Collodion, welches nicht so leicht Structurstreifen giebt, nicht so rasch trocknet und den Entwickler nicht abstösst. Endlich nehme man das ganze Pyroxylin mit den Glasspateln heraus, drücke es, behufs der Entfernung der Säuren, möglichst stark in einer Porzellanschale aus und werfe alles zusammen in eine grosse Menge Wasser.

Eine geschickte Person wird bei dem Herausnehmen der Baumwolle aus der Säure beurtheilen können, ob der richtige Punkt getroffen wurde. Wenn beim Herausnehmen der ganzen Menge auf einmal, vermittelst der Glasstäbe, das Pyroxylin von geringer Menge und mürbe ist, so dass kleine Stücke sich ablösen und in der Säure zurückbleiben, so war die Temperatur zu hoch oder die Säuren waren

*) Die Meisten, welche diese Vorschrift versuchten, beklagen sich darüber, dass sich die Baumwolle auflöse, wenn man nicht die Menge des Wassers etwas vermindert. Hardwich aber findet, dass er bei sorgfältiger Beachtung der Reinheit der Chemicalien immer im Stande ist, mit mehr Wasser zu arbeiten, als hier angegeben, so dass er es vorzieht, die Vorschrift stehen zu lassen.

papier[2]) in den Handel, zu dessen Herstellung entweder Filtrirpapier oder Seidenpapier dient.

zu schwach, und beim Wiederholen der Operation muss die Menge Wassers in der oben angegebenen Menge Säure um zwei oder drei Drachmen vermindert werden. Ist andrerseits die Menge des Pyroxylins bedeutend, hält es gut zusammen und zeigt kein Bestreben zum Zerreissen, so ist entweder die Temperatur um einige Grade gefallen oder man wird mit Vortheil einige ccm Wasser mehr hinzufügen.

Während das Pyroxylin ausgewaschen wird, ist die Beurtheilung seiner Qualität noch leichter; denn wenn die zehn besonderen Theile, in denen die Baumwolle ursprünglich abgewogen wurde, getrennt und gezählt werden können, so waren die Säuren vermuthlich zu stark. Ist der Beginn einer Lösung ersichtlich, d. h. sieht man hier und da etwas Baumwolle fast unverändert, den Rest aber gleichsam gebrochen und leicht zwischen den Figuren zerreissbar, so ist die Operation wahrscheinlich erfolgreich; wenn aber alles durcheinander gemischt ist und nur noch Fragmente der zehn Portionen entdeckt werden können, so waren die Säuren zu schwach, wenn nicht die Temperatur gesunken war.

Um das Pyroxylin vollkommen auszuwaschen, sind vierundzwanzig Stunden erforderlich, selbst in langsam fliessendem Wasser, welches einen Theil Kreide enthält; dieser kohlensaure Kalk neutralisirt die Säure, es bilden sich Blasen von Kohlensäuregas, welche die Baumwolle an die Oberfläche des Wassers bringen und schwimmend erhalten.

Nach vollkommenem Auswaschen wird das Pyroxylin in der Hand ausgedrückt und zum Trocknen auf ein Tuch ausgebreitet.

Warnerke empfiehlt für Emulsionen das Pyroxylin folgender Weise darzustellen:

Salpetersäure, spec Gew.	1,420	= 180 ccm
Schwefelsäure	1,840	= 540 „
Wasser		60 „
Baumwolle		31 g.

Zu der Salpetersäure setzt man zunächst das Wasser und dann die Schwefelsäure, und wenn die Temperatur dieser Mischung bis auf 60 bis 65° C. gestiegen ist, taucht man die Baumwolle, die sehr trocken sein muss, in einzelnen Portionen nach und nach ein. Wenn man sie mit dem Spatel oder Glasstabe berührt, so muss sie sich hart anfühlen; mit zu schwachen Säuren wird sie weich wie Butter.

Je mehr Schwefelsäure man nimmt, um so schneller wird das Collodion erstarren; bei einem Ueberschuss von Salpetersäure dagegen erstarrt es schwerer, weil es dann durchdringlicher ist. Wenn die Temperatur niedriger als oben angegeben ist, so ist das Pyroxylin weniger löslich; ist sie zu hoch, so tritt leicht eine Zersetzung der Baumwolle ein.

Nachdem die Baumwolle zehn Minuten lang in der Säuremischung gewesen ist, wäscht man sie mit viel Wasser sehr gut aus und trocknet sie dann mittelst Wärme. Wenn man Zeit genug hat, so thut man gut, das Waschen einen oder zwei Tage lang fortzusetzen.

Dieses Pyroxylin hält sich nicht gut; es wird mit der Zeit feucht und hört auf explosibel zu sein. Es ist aber nicht im Stande, sich selbst zu entzünden und so zu explodiren, wie die Schiessbaumwolle. Das beste Mittel, es aufzubewahren, ist in zugeschnürtem Papier.

Statt gemischter Salpetersäure und Schwefelsäure kann man auch ein Gemenge von Kalium- oder Natriumnitrat mit Schwefelsäure anwenden, wie schon Millon und Gaudin im Jahre 1846 zeigten (Compt. rendus. Bd 23, S. 980 u. 1099). Für Collodionwolle benutzte man meistens das altbekannte, schon von Livonius (N. Journ. Pharm. Bd. 16, S. 122) angegebene Verhältniss von 2 Th. Salpeter auf 3 Th. concentrirte englische Schwefelsäure; die Wolle wird in das durch Reaction erwärmte Gemisch durch 10 bis 15 Min. getaucht. Sehr brauchbar ist Belitzki's Vorschrift (Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 62): 200 g Schwefelsäure (d=1,840), 100 g Salpeter und 6 bis 8 g Wolle bei 65 bis 70° C. durch 30 bis 40 Min. zu behandeln. Später empfahl er Schwefelsäure von der Dichte 1,830 zu nehmen und das Gemisch uur 10 bis 12 Min. bei 60 bis 65° C. wirken zu lassen (Horn's Journ. 1859. Bd. 12, S. 1), weil dadurch das Pyroxylin auflöslicher wird. Monckhoven nimmt 5 g Wolle, 800 cc reine Schwefelsäure, 20 bis 50 cc Wasser, 500 g trockenen Salpeter; Einwirkungsdauer bei 62° C. durch 10 Minuten (Traité Phot. 1880. S. 161).

2) Schon Pelouze stellte 1838 Schiesspapier dar. Etwa 16 Jahre später erzeugten Crookes (Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 86) und Lyte (ibid. 1854.

Eine Art gereinigter Collodionwolle bringt die Schering'sche Fabrik chemischer Producte in Berlin als „Celloïdinwolle“ in den Handel. Das Pyroxylin soll nämlich mit verdünnter schwefeliger Säure und dann mit Wasser gewaschen werden[3]). Nicht zu verwechseln damit ist das „Celloïdin“, welches eine compacte Gallerte bildet und durch Aufquellen von Collodionpyroxylin in Aether-Alkohol und Pressen dargestellt zu sein scheint. Es ist nicht explosiv und deshalb ohne Anstand transportabel[4]). Bérard nahm 1857 ein englisches Patent durch Verdampfen des Alkoholäthers des Collodions gefahrlose feste Stücke von Pyroxylin herzustellen.

Um mit Collodion-Emulsionen intensivere Bilder zu erzielen, tränkte man die Baumwolle vor dem Nitriren absichtlich mit Gelatine[5]), ein Vorgang, der als unpractisch aufgegeben wurde[6]).

Als Materialien zur Pyroxylin-Darstellung wurden ferner benutzt: Strick-Baumwolle[7]), Leinwand und Kattun[8]), Flachs[9]), Hanf[10]) u. dergl.

Ferner ist noch das gefällte Collodionpyroxylin („gefällte Collodionwolle“) zu erwähnen. Wenn man Collodion mit viel Wasser versetzt, so scheidet sich das Pyroxylin als eine weisse, flockige Masse ab, ohne seine anderen Eigenschaften zu verändern[11]). Homolatsch[12]) und nach ihm viele Andere empfahlen das Pyroxylin auf diese Weise für photographische Zwecke zu reinigen. In der That wird dadurch jede Spur Säure entfernt und die jodirten Collodien sind haltbarer. Der hohe Preis des gefällten Pyroxylins hinderte seine allgemeine Verwendung.

Durch Fällung von jodirtem Negativ-Collodion mit Wasser lässt sich ein ähnliches Product erhalten; man hat diesen Weg eingeschlagen, um aus zu altem Negativ-Collodion das Pyroxylin zu gewinnen[13]).

Bd. 2, S. 78) Collodionpapier für photographische Zwecke. Gute Recepte gaben ausser Elliot und Sutton (Journ. Lond. phot. Soc. 1858. Horn's Phot. Journ. 1859. Bd. 11, S. 3): Liesegang (Phot. Archiv. 1866. S. 281; dessen Handb. d. Phot.) und die beste Publication darüber: Zettnow (Poggendorff's Annal. Chem. Rep. 1871. Phot. Corresp. 1871. Bd. 8, S. 245).

3) Dingler's Polytechn. Journ. 1879. Bd. 231, S. 54. Phot. Corresp. 1879. S. 67.

4) Eder und Tóth, Phot. Corresp. 1879. Phot. Mitth. Bd. 15, S. 183.

5) Zuerst von Stuart Wortley vorgeschlagen (Yearbook of Phot. 1876. S. 37. Phot. Corresp. 1877. S. 189).

6) Z. B. hatte Warnerke im Journ. Phot. Soc. Great Brit. 1876 eine Vorschrift hierfür gegeben (s. auch Phot. Corresp. 1876. S. 49), aber bei seinem preisgekrönten Emulsions-Verfahren später gewöhnliche Collodionwolle genommen.

7) Horn's Phot. Journal. 1864. Bd. 13, S. 43.

8) Von Hardwich empfohlen (Horn's Phot. Journ. 1857. Bd. 8, S. 81), weil es intensive Negative gibt, später von ihm wieder verlassen (ibid. Bd. 11, S. 4), weil es ebenso wie Kattun das jodirte Collodion unbeständig macht (Hardwich's Manual. 1863. S. 114).

9) Sillar (Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 86); Hardwich a. a. O. Die Eigenschaften sind ähnlich, wie die des Leinen-Collodions.

10) Von Warnerke für Collodion-Emulsionen versucht; es gibt sehr dichte Bilder, doch bleibt beim Auflösen des Pyroxylins ein bedeutender Rückstand (Phot. Corres. 1876. Bd. 13, S. 51).

11) Schon von Domont und Ménard 1847 angegeben (Compt. rendus. Bd. 23, S. 1087; Bd. 24, S. 87 und 390).

12) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot, 1862. Bd. 5, S. 108. Phot. Archiv. Bd. 3, S. 99. — Homolatsch nannte das Product „amorphes Collod“.

13) Monckhoven (Horn's Phot. Journ. 1858. Bd. 10, S. 26). Krüger (Phot. Mitth. 1872. Bd. 8, S. 313).

II. Einfluss der Qualität des Pyroxylins auf die photographische Schicht.

Die Qualität des Pyroxylins ist sowohl bei der Herstellung von bromjodirtem Negativcollodion für das nasse Silberverfahren, als beim Emulsions- und gewöhnlichen Trockenprocess nicht ohne Belang.

Nicht nur übt die Consistenz des photographischen Collodions einen merklichen Einfluss auf die äussere Beschaffenheit (Zähigkeit, Structurlosigkeit, Anhaften an der Glasplatte, Porosität) der Collodionhaut, sondern es schwankt auch die Lichtempfindlichkeit der mit verschiedenen Pyroxylinen dargestellten Plattes; je nach der Natur des Collodionpyroxylins nehmen die photographischen Negative einen verschiedenen Character an.

Im Allgemeinen nimmt man mit Hardwich[14]) an, dass bei hoher Temperatur hergestelltes Pyroxylin besonders intensive Negative gibt; jedoch trifft dies nicht immer zu, wie Carey Lea[15]) und Verfasser beobachteten. Da jedoch das erstgenannte zumeist mürbere Schichten gibt, welche den Entwickler leicht durchlassen, so mag diese Ansicht für die Praxis Geltung haben; es hängt aber die Structur der Schicht nicht nur von der Temperatur, sondern auch von dem Gehalt des Säuregemisches an Schwefelsäure und Wasser ab. Je reicher an Cellulosetrinitrat das Pyroxylin ist, desto mürber und poröser ist die Schicht; Cellulosetetranitrat und Pentanitrat gibt lederartige Schichten (s. S. 113). Ueber Pyroxylingummi s. S. 120.

III. Ueber die dem Pyroxylin anhaftenden Verunreinigungen.

Das Pyroxylin enthält immer Nebenbestandtheile, welche mit der Beschaffenheit des Rohmaterials, aus welchem es hergestellt wurde, wechselt.

Aus ganz reiner Baumwolle hergestelltes Pyroxylin, beziehungsweise Collodionwolle, enthält 1,3 bis 5,6 Procent hygroscopische Feuchtigkeit und 0,1 Procent Asche. Ferner sind Spuren Salpetersäure, Schwefelsäure und Kalisalze (sobald zur Darstellung Salpeter genommen wurde) nachweisbar. Für das photographische Verhalten des Collodions sind aber die organischen Nebenbestandtheile massgebend.

Die Anwesenheit dieser letzteren hatte schon Hunt[16]) vermuthet und ihnen irrthümlicher Weise die Schnelligkeit des nassen Collodion-Verfahrens zugeschrieben[17]).

Hardwich sprach wohl zuerst die Ansicht aus[18]), dass die Empfindlichkeit und die sonstigen photographischen Eigenschaften des nassen Collodion-Verfahrens wohl nicht durch diese organischen Stoffe bedingt seien, wohl aber, dass letztere das photographische Verhalten des Collodions mehr oder weniger beeinflussen. Er gab 1859 an, dass das Filtrat der mit Wasser ausgefällten Wolle einen bitteren Stoff enthalte und dass dies bei allen Collodionpyroxylinen zutreffe. Er fand im Leinenpyroxylin mehr als im Baum-

14) Manual d. Phot. Chemie. 1859; deutsch 1863.
15) Phot. Archiv. 1869. S. 17.
16) Horn's Phot. Journ. 1856. Bd. 6, S. 57.
17) Der Grund der Empfindlichkeit liegt nur in der Gegenwart der concentrirten Silberlösung.
18) S. die Abhandlung des Verfassers in den Berichten der Wiener Academie der Wissenschaften. 1879. Bd. 79, S. 5.
19) Horn, Phot. Journ. 1856. Bd. 6, S. 57.
20) Horn, Phot. Journ. Bd. 8, S. 81.

wollpyroxylin und besonders in Pyroxylinen, welche lange Zeit in dem Säuregemisch lagen oder bei hoher Temperatur dargestellt waren. Dass diese Pyroxyline im nassen Negativcollodion auch rasche Veränderungen (Röthung des Jodsalz-Collodions) erleiden, sowie den Negativen eine grössere Intensität und dunklere Färbung ertheilen, brachte ihn auf die naheliegende Idee, dass diese Erscheinungen durch die Anwesenheit von grösseren oder geringeren Quantitäten dieser organischen Nebenbestandtheile bedingt seien. Hardwich hielt diese Substanz für Nitroglucose[21]) und er empfahl sogar diese Substanz separat herzustellen und absichtlich dem Negativcollodion zuzusetzen, um dessen Intensität zu steigern.

Die Ansicht Hardwich's wurde von Monckhoven[22]) u. A. acceptirt und ging (obschon unbewiesen) in alle Lehrbücher über.

Den Zusatz von Nitroglucose zur Bromsilber-Emulsion hat Gough versucht und sogar empfohlen, bei der Erzeugung von Collodionwolle in das Säuregemisch pro 100 g Wolle 3 bis 4 Tropfen von Traubenzucker-Syrup zuzusetzen, wodurch sich der Collodionwolle Nitroglucose (oder deren Zersetzungsproduct) beimengt[23]). De Pitteurs fügte dem Collodion, womit er Emulsionen darstellt, direct Nitroglucose zu[24]). Jedoch ist der Nutzen dieses Zusatzes fraglich.

Die gummiartige Nebensubstanz im Pyroxylin, welche auch in das Collodion übergeht, scheint aber nach den Versuchen des Verfassers überhaupt keine Nitroglucose zu sein. Wenn man nämlich Collodion mit viel Wasser fällt, aufkocht, filtrirt, auf ein kleines Volumen eindampft und nochmals filtrirt und eindampft, so scheidet sich eine durchscheinende, gelbbraune amorphe Masse von schwach saurer Reaction und schwach bitterem Geschmack aus, welche nach dem Vorschlage des Verfassers „Pyroxylgummi" genannt werden mag.

Dieses Pyroxylgummi gibt an Alkohol-Aether Spuren von Pyroxylin ab, ist aber selbst wenig löslich und färbt den Aether-Alkohol gelb. In Wasser ist dasselbe nicht mehr ganz löslich, ein Zeichen, dass ein Theil dieser Substanz während des Eindampfens sich zersetzt hat; der wässerige Auszug scheidet beim Eindampfen wieder einen Theil in Wasser unlöslich aus. Bei 100° C. getrocknet ist das Pyroxylgummi zerreiblich und fühlt sich trocken an, zerfliesst aber nach 12stündigem Stehen an der atmosphärischen Luft und wird schmierig.

Das Pyroxylgummi ist vor seiner Zersetzung in Alkohol-Aether löslich, ferner grossentheils in Alkohol, sowie in Wasser; nicht aber in Benzol oder Chloroform. Nach dem Erhitzen auf 100° C. aber verliert es seine Löslichkeit auch in den erstgenannten Flüssigkeiten.

Das Pyroxylgummi besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff (nach Dumas' Methode nachweisbar). Der Stickstoffgehalt beträgt 1,2 Procent (also viel weniger als der Nitroglucose zukommt).

21) Journ. Phot. Society of London. 1856. Bull. Soc. franç. 1857. S. 22. Kreutzer, Jahrber. 1856. S. 172. Journ. Phot. Society of London. 1857. S. 283. Cosmos, Revue encycl. 1857. Bd. 10, S. 627. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 256. Horn, Phot. Journ. Bd. 7, S. 41 und Bd. 8, S. 26. — Später in Hardwich's Manual d. phot. Chem. 1864. Bd. 116, S. 129.

22) Phot. Arch. 1862. Bd. 3, S. 190.

23) Brit. Journ. 1874. S. 328.

24) Phot. Mitth. 1879. Bd. 15, S. 261.

Als Nebenbestandtheile finden sich Spuren Salpetersäure (mit Brucin nachweisbar), Schwefelsäure, sowie Spuren von Kalisalzen, falls das Pyroxylin aus Kalisalpeter dargestellt war. Die wässerige Lösung des Pyroxylgummi bräunt sich mit Silbernitrat allmählig in der Sonne. Ammoniak löst dasselbe beim Kochen zu einer braunen Flüssigkeit langsam, aber nicht ganz vollständig auf; die ammoniakalische Lösung reducirt aus ammoniakalischer Silberlösung in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch metallisches Silber. In heisser concentrirter Kalilauge löst es sich rasch und vollständig zu einer gelben Flüssigkeit; aus dieser Lösung fällt Salzsäure eine sehr geringe Menge eines weissen, flockigen Körpers, welcher stickstoffhaltig ist; die saure Lösung enthält Salpetersäure und salpetrige Säure. Das Pyroxylgummi ist in concentrirter Salpetersäure in der Wärme löslich; ebenso in concentrirter Schwefelsäure, welche dann mit Eisenvitriol die bekannte Salpetersäure-Reaction gibt. Mit Fehling'scher Kupferlösung reducirt es Kupferoxydul. Aus Jodkalium wird namentlich beim Erwärmen bald Jod frei gemacht, während Bromkalium sich nicht merklich ändert.

Der Procentgehalt des Pyroxylins an „Pyroxylgummi“ schwankt je nach der Art der Nitrirung oder der Reinheit der Cellulose.

In der Regel enthält nach den Analysen des Verfassers das Pyroxylin 1,25 bis 1,83 Procent Substanzen, welche beim Fällen der alkohol-ätherischen Lösung im Wasser gelöst bleiben. Davon werden nach dem Eindampfen der Lösung 0,91 bis 1,60 Procent in Wasser unlöslich und Aether-Alkohol zieht aus dem gummösen Rückstand dann 0,21 bis 0,35 Procent Substanzen aus.

Es ist naheliegend, dass die gummiartigen Verunreinigungen zunehmen, sobald die Cellulose nicht rein war. Enthält z. B. die Wolle absichtlich zugesetzte Gelatine, so erhält man 3,9 Procent „Pyroxylgummi“.

DREIZEHNTES CAPITEL.

DIE HERSTELLUNG VON ROH-COLLODION.

I. Ueber die Lösungsmittel des Pyroxylins und deren Einfluss auf die Eigenschaften des Collodions.

Sobald das Collodion, d. i. die Lösung von Pyroxylin in Alkoholäther, keine zu photographischen Zwecken dienende Salze etc. gelöst enthält, nennt man es „Roh-Collodion"; franz. „Collodion normal"; engl. „Plain Collodion".

Die Lösungsmittel für das eigentliche Collodion-Pyroxylin (Collodionwolle), welche in der Photographie Anwendung finden können, sind:

1. Alkohol-Aether. Derselbe löst alle Arten von Collodionwolle und zwar gute Sorten ohne Rückstand. In reinem Aether ist Collodionwolle fast unlöslich. — In absolutem Alkohol (besonders in warmem) lösen sich nur Sorten, welche viel Tri- und Dinitrat enthalten, d. h. bei hoher Temperatur und grosser Verdünnung dargestellt sind. Solche Collodien nennt man Alkolèn (s. S. 125).

Collodionhäute mit solchen Pyroxylinen lösen sich leicht auf, wenn man sie mit starken Weingeist-Firnissen überzieht[1]).

Der zu photographischem Collodion verwendete Alkohol-Aether soll möglichst rein sein. Vom Alkohol verlangt man, dass er frei von Fuselöl sei; denn dieses soll im nassen Verfahren allerlei Uebelstände, theils durch Schleierbildung, theils durch Silberbad-Verderbniss bewirken. Diese Angabe wurde wiederholt gemacht. (Jedoch konnte der Verfasser durch directen Zusatz von 5 Procent Amylalkohol in das Negativ-Collodion oder in die Collodion-Emulsion keinen Nachtheil bemerken.)

Der Aether soll insbesondere frei von Säuren sein[2]). Der Wassergehalt muss genau bekannt sein.

In England kommt „methylisirter Alkohol und Aether" in den Handel; solcher Alkohol etc. ist mit etwas Holzgeist (Methylalkohol) versetzt. Er wurde oft im Collodion und in den Emulsionen ohne Nachtheil verwen-

1) Darauf machte schon Hardwich aufmerksam; Alkohol von 0,805 bis 0,808 spec. Gew. greift die Collodionhaut nicht mehr an, wohl aber solcher von 0,802 (Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3. S. 112. Journ. London Soc. Bd. 7, S. 52). Williams empfiehlt zur Lackdarstellung für Collodionhaut Weingeist von 0;818 (Kreutzer's Zeitschr. 1861. Bd. 3, S. 112. Journ. London Soc. Bd. 7, S. 52); Belitzki sogar von 0,830 spec. Gew. (Vogel, Lehrb. d. Phot. 3. Aufl. S. 289).

2) In lufthaltigen Flaschen aufbewahrt bildet sich Essigsäure. Darüber s. Cap. Zersetzung des jodirten Collodions.

det. Von der Unschädlichkeit des Holzgeistes im Negativcollodion (nasses Verfahren) hatte sich Nicol[3]) durch 8monatliche Beobachtung überzeugt. Enthält der Holzgeist aber brenzliche Producte, so kann bei andauerndem Gebrauch das Silberbad leicht verdorben werden. Auch in der Emulsion kann der nicht ganz reine Holzgeist Reductionen und Schleierbildung verursachen, wahrscheinlich aber nur dann, wenn Silbernitrat im Ueberschuss vorhanden war. Berkeley[4]) bekämpft im Allgemeinen die z. B. von Hillmann[5]) ausgesprochene Meinung, dass methylisirter Alkohol und Aether irgendwie die Empfindlichkeit beeinträchtige.

Reiner Methylalkohol, Holzgeist, löst das Pyroxylin leichter als absoluter Alkohol auf. Eine Lösung von 80 g Pyroxylin in 1 l Holzgeist wurde von Plessy und Schlumberger als Collodion verwendet[6]). Dieses Collodion hat alle Vorzüge und Nachtheile des Alkolèn (s. o. S. 125) und gibt keine so homogenen transparenten Schichten.

Cellulosehexanitrat (eigentliche Schiessbaumwolle) ist in Methylalkohol unlöslich.

Uebrigens ist das Pentanitrat und Gemenge desselben mit Tetranitrat (wozu viele Collodionwollen gehören), sowie das Tetranitrat in Holzgeist löslich, während selbe in absolutem Alkohol unlöslich sind. Tri- und Dinitrat ist leicht löslich.

Es ist interessant, dass Lösungen von Collodionwolle in Holzgeist, Holzgeist-Aether matte, trübe Collodionhäutchen geben, während Holzgeist-Alkohol glasige Schichten gibt, was zuerst Carey Lea[7]), dann Wolfram angab.

Das Holzgeist-Collodion wird nach dem Fällen mit Wasser zu einer durchscheinenden Masse, die nach dem Trocknen hornartig erscheint (Bardy[6]).

Amylalkohol löst Pyroxylin viel weniger als Alkohol. Selbst das Cellulosetrinitrat und Dinitrat wird beim Kochen sehr wenig gelöst (Wolfram). In Amylalkohol-Aether ist aber auch Penta- und Tetranitrat löslich, allerdings viel langsamer als in Weingeist-Aether; das Collodionhäutchen ist nicht sehr fest und silbert sich schwierig.

Eisessig löst Cellulosehexanitrat und Pentanitrat nicht auf, selbst nicht in der Siedehitze. Cellulosetetranitrat, sowohl für sich als in Gemengen mit Penta- oder Trinitrat wird von kaltem Eisessig nicht und auch von kochendem Eisessig nur schwierig und unvollkommen gelöst.

Cellulosetri- und Dinitrat löst sich rasch in kochendem Eisessig[8]).

Hadow hat 1855 zuerst angegeben, dass die mit verdünnten Säuren (d. i. schwächer nitrirten) Pyroxyline sich durch ihre Löslichkeit in warmem Eisessig gegenüber den mit concentrirten Säuren dargestellten unterscheiden. Man hat darauf (besonders Hardwich) Unterscheidungsmerkmae der photographischen Collodionwolle basirt.

Auch in Gemengen von Essigsäure und Alkohol löst sich das Collodionpyroxylin nur schwer auf. Direct ist ein derartiges Collodion nicht photographisch verwendbar. Bardy versuchte aber damit eine Bromsilber-

3) Phot. Arch. 1864. Bd. 5, S. 94 aus Brit. Journ.
4) Brit. Journ. 1876. Bd. 23, S. 65.
5) Brit. Journ. Almanac. 1874.
6) Bull. Soc. franç. Bd. 25, S. 210. Phot. Corr. 1879. Bd. 16, S. 178.
7) Brit. Journ. 1876. Bd. 23, S. 28.
8) S. Eder's Abhandlung, Wiener Academie d. Wissensch. Märzheft. 1879. Ebenso Wolfram, Dingler. Bd. 230, S. 45.

Emulsion zu erzeugen, die er mit Wasser fällte und dann in Alkohol-Aether löste und gibt an, auf diese Weise empfindlichere Schichten erhalten zu haben, als mit einem gewöhnlichen Aether-Alkohol-Collodion[9]).

Essigäther löst das Cellulosehexanitrat nicht (Eder), weder in der Kälte noch in der Wärme, auch nach Zusatz von etwas Aether nicht; höchstens quillt die Faser auf ohne die Structur zu verlieren[10]).

Cellulosepenta- bis Dinitrat ist in Essigäther leicht löslich. Beim Verdunsten der Lösung bleibt eine milchige, pulverige Schicht, welche nach dem Lackiren durchsichtig wird. Ebenso verhält sich Essigäther-Aether; dagegen gibt Essigäther-Alkohol eine durchsichtige Schicht (Wolfram).

In der Photographie sind Essigäther-Collodien unbrauchbar.

Aceton bringt das Cellulosehexanitrat zum starken Aufquellen (Eder); es bildet sich eine durchsichtige Gallerte, welche bei einem grossen Ueberschuss von Aceton allmählig in eine Lösung übergeht.

Pentanitrat bis Dinitrat wird von Aceton leichter gelöst. Aceton-Collodion giebt eine milchig-trübe Collodionhaut; Aceton-Aether ebenfalls. Aceton-Alkohol gibt dagegen eine durchsichtige Schicht (Wolfram).

Aceton-Collodion scheidet beim Fällen mit Wasser sofort weisses, flockiges, voluminöses Pyroxylin aus (Bardy).

Aceton-Collodion und Aceton-Alkohol-Collodion wurde von Bardy ebenfalls (wie Essigsäure s. o.) zur Herstellung einer Bromsilber-Emulsion versucht; beide sollen unempfindlicher als die Emulsion aus Essigsäure-Alkohol, aber empfindlicher als die aus gewöhnlichem Collodion sein.

In Chloroform, Benzol, Terpentinöl ist jede Art von Pyroxylin unlöslich. Vermischt man Aether-Alkohol-Collodion mit diesen Flüssigkeiten, so wird das Collodion anfangs dickflüssig, dann fällt gallertartiges Pyroxylin. In Aether, der $^1/_4$ Chloroform enthält, ist Pyroxylin unlöslich.

In Salpetrigsäure-Aether ist Pyroxylin unlöslich.

Buttersäure-Aethyläther trübt das Aether-Alkohol-Collodion milchig, ohne es schleimig zu machen.

Octylalkohol, Bittermandelöl, Zimmtöl sind ohne Einfluss auf die Consistenz des Collodions.

II. Ueber den Gehalt des Collodions an Pyroxylin, Aether, Alkohol und Wasser.

Die Löslichkeit der Pyroxyline in Aether, Alkohol oder Gemischen beider ist sehr verschieden, wie schon auf S. 110 und 122 erwähnt wurde. Dasselbe gilt von der Dickflüssigkeit der Collodien.

Ein Pyroxylin, welches reich an Cellulosetrinitrat ist, kann bis zu 20 % in Aether-Alkohol gelöst werden und die Lösung ist zwar sehr dick aber noch flüssig. Von stark nitrirter Collodionwolle, welche viel Pentanitrat enthält, kann man nur höchstens 5 Procent auflösen und selbst dieses Collodion ist dick und schleimig. Die Quantität des Pyroxylins, welche ein

9) Er nahm 200 Alkohol, 300 Eisessig, 15 Pyroxylin, 10 Bromammoniumcadmium; auf 100 ccm Collodion kamen 3,1 g Silbernitrat (Phot. Corresp. 1879. Bd. 16, S. 179).

10) Diese Angabe gilt für ganz reines Hexanitrat. Bei der Anwesenheit von Pentanitrat bildet sich eine Gallerte (worauf Hartig's Angabe zurückzuführen ist, Gmelin, Handb. d. Chem. Bd. 7, S. 626), ja überwiegt die Menge dieses Körpers, so kann sogar eine gallertartige Lösung entstehen (dies war bei Wolfram's Schiessbaumwolle der Fall).

Collodion bis zu einem gewissen Grade dickflüssig macht, variirt mit dem Stickstoffgehalt desselben; von einer bei niedriger Temperatur mit starken Säuren bereiteten Collodionwolle ist oft nur der zehnte Theil nothwendig, als von einer bei hoher Temperatur und mit verdünnten Säuren hergestellten. Zu der Lösung der ersten Sorte muss auch ein grosser Aetherüberschuss genommen werden, sonst wird das Collodion noch viel leimartiger.

Von einer guten Collodionwolle müssen sich in 100 ccm Alkohol-Aether 4 g auflösen (oder doch mindestens 2 g) und noch ein dick-öliges Collodion, mit welchem Glasplatten überzogen werden können, geben.

Zu photographischen Rohcollodien stellt man zweckentsprechend eine 2procentige Lösung und häufig auch noch eine 4procentige dar. Sie enthalten hinreichend viel Pyroxylin und müssen zu den allermeisten photographischen Arbeiten noch mit Alkohol oder Aether-Alkohol verdünnt werden. Ein Collodion mit $^1/_2$ Procent Pyroxylin gibt wohl dünne aber cohärente, zu vielen photographischen Processen hinlänglich widerstandsfähige Häutchen und mit einem einprocentigen Collodion findet man sogar beim Uebertragen von photographischen Bildern (z. B. im Pigmentdruck, Emailphotographie) sein Auslangen.

Das Roh-Collodion wird fast immer gleiche Theile Alkohol und Aether enthalten. Jodirte Negativ-Collodien für das nasse Verfahren enthält meistens 60 bis 75 Vol. Procent Alkohol, indem man die Jodsalze in Alkohol gelöst zu dem Roh-Collodion setzt. Jedoch werden auch häufig jodirte Negativ-Collodien mit gleichem Vol. Aether-Alkohol hergestellt.

Seit dem Beginne des Collodion-Verfahrens bis etwa 1858 arbeitete man ausschliesslich mit sehr ätherreichem Collodion[11]); es enthielt das jodirte Collodion nur ungefähr 20 bis 30 Procent Alcohol.

Dass Collodion mit grossem Aether-Ueberschuss die Haut undurchdringlich und ledrig macht und wegem zu raschem Trocknen schwer gleichmässige Schichten gibt, erwähnt schon Gaudin im Jahre 1854[12]). Bahnbrechend für die Einführung alkoholreicher Collodien war die Arbeit Elliot und Sutton's 1858[13]), denen Liesegang[14]) und Kleffel[15]) folgten. Man stieg versuchsweise mit dem Alkoholgehalt von gleichen Mengen Alkohol und Aether auf 80 Procent Alkohol im Collodion (Sutton[16]), ja Sutton stellte 1862 sogar Collodion mit reinem absoluten Alkohol (ohne Aether) her[17]), welches er „Alkolèn" nannte. Dazu taugt nur bei hoher Temperatur hergestelltes Pyroxylin (welches viel Cellulosetetranitrat enthält). Das Alkolèn ist ein dicke Flüssigkeit, welche nur langsam am Glase erstarrt und trocknet. Die Schicht ist sehr mürbe. Diese Umstände verschlossen ihm den Weg in die Praxis.

Später unterschied man auch Negativcollodien (für das nasse Verfahren) für kalte Jahreszeiten[18]) oder ein „Sommer-" und „Wintercollodion" und nahm

11) Siehe die Vorschriften von Brebisson, Crookes, Legray, Snelling u. A. in Martin's Handbuch der Photographie. 1857.
12) La lumière. 1854. Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 74 und 96.
13) Sie nahmen ungefähr gleiche Theile Alkohol und Äther.
14) Phot. Archiv. 1860. Bd. 1, S. 43.
15) Kleffel's Handb. d. Phot. 1868. S. 118.
16) Schnauss, Phot. Lexicon. 1864. S. 16.
17) Phot. Archiv. 1862. Bd. 3, S. 117, aus Phot. News. Nr. 144.
18) Z. B. Krüger, Die Photographie. (1876.) S. 387. Handb. d. Phot. Chem. (1865.) S. 562. Lemling, Der Forscher. (1864.) S. 5. Towler, Phot. Arch. (1867.) Bd. 8, S. 164.

zum ersteren immer mehr Alkohol als zum letzteren. Ueber die relativen Mischungsverhältnisse differiren wohl auch hier die Meinungen, ebenso wie bei den Normalcollodien; einmal benutzte man ein Collodion aus gleichen Vol. Alkohol und Aether als Sommercollodion und ein ätherreicheres als Wintercollodion, ein anderes Mal wurde ein alkoholisches Collodion (mit 75 Procent Alkohol) für gewöhnlich benutzt und im Sommer mit noch mehr Alkohol vermischt. — Monckhoven empfiehlt das Jodcollodion im Sommer mit 3 Vol. Alkohol und 2 Vol. Aether, im Winter mit 3 Vol. Aether auf 2 Vol. Alkohol darzustellen[19]).

Abney's fertiges Jodcollodion enthielt im Winter 55 bis 65 Gran Pyroxylin auf $4^1/_2$ Unzen Alkohol und $5^1/_2$ Unzen Aether, im Sommer gleiche Theile davon[20]).

Am weitesten in dieser Richtung ging wohl Disdéri[21]), welcher für jede der vier Jahreszeiten anderes Collodion nahm. Im Frühjahr und Herbst mischte er gleiche Vol. Alkohol und Aether, im Sommer setzte er mehr Alkohol, im Winter mehr Aether zu.

Sein gesalzenes Negativcollodion enthielt:

	Im Winter.	Im Frühjahr.	Im heissen Sommer.
Alkohol	40 Vol.	50 Vol.	60 Vol.
Aether	60 „	50 „	40 „

Die Zahlen sind massgebend, sobald man (wie ich oben angenommen habe) ein Collodion aus gleichem Vol. Alkohol und Aether als normales Collodion annimmt.

Es lässt sich nicht läugnen, dass alkoholische Collodien, welche im Sommer am besten arbeiten, im Winter schwer zu behandeln sind; umgekehrt verhält es sich mit den ätherischen. Trotzdem hält Verf. die strenge Sonderung von Sommer- und Wintercollodion bei Arbeiten mit nassen Platten im Atelier nicht für nothwendig und geschieht auch von den Collodionfabrikanten niemals. Man kommt ganz gut mit einer und derselben Sorte aus; ausserdem lassen sich die zu verbrauchenden Vorräthe niemals so abschätzen, dass man nicht in dieser Beziehung auf Schwierigkeiten stossen sollte.

In den tropischen Gegenden und in der heissen südlichen Sonne überhaupt muss das Collodion noch alkoholreicher als in unseren Sommermonaten sein. Alkoholisches Collodion gibt nach einer brieflichen Mittheilung des Herrn Hackmann (in Amsterdam) in Indien viel bessere und constantere Resultate als Aethercollodion. Darauf wurde wiederholt hingewiesen[22]); der Alkoholgehalt des Collodions kann dann bis auf ungefähr 80 Vol. Procent erhöht werden.

Der Einfluss des relativen Verhältnisses von Alkohol und Aether tritt namentlich beim nassen Negativprocess hervor, weil der Grad des Erstarrens und die Gleichmässigkeit der soeben erstarrten Collodionschicht beim Eintauchen in's Silberbad auf das Aussehen, die Festigkeit, Empfindlichkeit der sensibilisirten Collodionschicht einen enormen Einfluss hat. Fehler in der Schicht treten häufig nur beim nassen Verfahren hervor, bei welchem man mit erstarrten (nicht getrockneten!) Collodionhäuten operirt; nach dem vollständigen Trocknen verschwinden diese nur am erstarrten Collodion sichtbaren Fehler (z. B. beim Emulsionsverfahren; das Verfahren mit Jod-Trocken-

19) Traité général de Phot. 1873. S. 207.

20) Instruction in Phot. 1876.

21) Die Photographie. (1864.) — Bollmann's Photographisches Memorial. (1868.) S. 18. — Ich setze hier beim Collodion für Sommermonate 60 Alkohol, 40 Aether, obschon im Original 40 Alkohol, 60 Aether angegeben ist; offenbar liegt aber ein Druckfehler vor, denn das Collodion für heisse Monate muss mehr Alkohol (und nicht weniger) als das für eine kühle Temperatur haben.

22) Vogel bei der Sonnenfinsterniss-Expedition nach Aden (Phot. Mitth. Bd. 5, 162). — Hardwich, Manual. S. 374. — Schon im Süden Frankreichs, in Italien und Spanien, ja selbst in England und Deutschland, ist in den heissen Tagen von Juli und August die Temperatur zuweilen eine so hohe, dass der Aether so stark verdampft und die Korke von den Collodionflaschen wegschleudert und das Ueberziehen der Glasplatten mit Collodion grosse Schwierigkeiten bietet. Das Collodion muss dann etwa 80 Procent Alkohol enthalten (Monckhoven, Handb. d. Phot. 1864. S. 175).

platten gehört noch in die erste Kategorie), deshalb braucht man auch beim Auflösen von Collodion zum Emulsionsverfahren nicht so ängstlich zu sein, wie beim nassen Verfahren mit Silberbad.

Ueber den Einfluss des Aethers im Collodion kann man im Allgemeinen sagen: Er macht es dünnflüssiger, bewirkt rascheres Trocknen und deshalb ist es schwer mit ätherreichen Collodien grosse Platten zu giessen. Aetherreiches Collodion gibt nach dem Erstarren eine zähere Schicht, welche langsamer vom Silberbad etc. durchdrungen wird als alkoholreiches[23]; ferner zieht sich die Haut beim Trocknen stärker zusammen. Im nassen Collodion-Verfahren (mit Silberbad) erscheinen alkoholreiche Collodien empfindlicher und intensiver als ätherreiche[24].

Oft kommt in Betracht, dass alle Jodsalze, Bromsalze sowie Silbernitrat in Alkohol leichter als in Aether löslich sind. Andererseits sah man auf die Thatsache, dass Cadmiumsalze alkoholreiche Collodien oft zu dickflüssig, Ammoniumsalze dagegen ätherreiche oft zu dünnflüssig machen.

Im Trocken-Verfahren ist das Verhältniss von Alkohol zum Aether weniger wichtig als im nassen Verfahren. Da die Schicht bei den erforderlichen zahlreichen Waschoperationen fest sein muss, so zog man ursprünglich meistens ätherreiche Collodien vor[25]; später nahm man meistens gleiche Theile Alkohol und Aether[26].

III. Alkohol-Aether-Gehalt von Bromsilber-Emulsionen.

Das Collodion zu Bromsilber-Emulsionen kann unter den beschriebenen subsummirt werden; es gilt für dasselbe das schon Erwähnte. Die Schichten werden aber durch die Emulsionirung des Bromsilbers mürbe und sollen deshalb nicht zu viel Alkohol enthalten. In den Vordergrund aber tritt der Endzweck: eine homogene, möglichst feinvertheilte Emulsion des Bromsilbers zu erhalten. Carey Lea gibt an[27], dass zu Bromsilber-Emulsionen alkoholreiche Collodien (mit $^2/_3$ bis $^3/_4$ Alkohol) nicht vortheilhaft sind; wenn man mehr als die Hälfte Alkohol nimmt, hält es schwer structurlose Schichten zu erhalten und es bilden sich leicht netzartige Linien. Es soll daher nicht mehr Alkohol als Aether angewendet werden. Bolton[28] zieht gleiche Vol. Alkohol und Aether vor; er betont ganz richtig, dass man besonders die genügende Leichtflüssigkeit der Emulsion im Auge haben müsse und deshalb besonders wasserhaltige Materialien vermieden werden müssen.

Warnerke löst seine trockene Collodion-Bromsilber-Emulsion in einem gleichen Volumen Alkohol und Aether[29], ebenso Chardon[30]; beide Verfahren waren, das eine von „Société française de Photographie", das andere von der „Association Belge de Photographie" preisgekrönt. Aehn-

23) Darauf machte schon Babo 1855 aufmerksam (Dingler's Journ. Bd. 136, S. 381). Ferner s. Blanchard (Phot. Mitth. Bd. 5, S. 123) u. A.
24) Besonders Hardwich (Manual d. Phot. Chemie. S. 121), Sutton (Heinlein's Photographicon. S. 38).
25) Z. B. schon 1857 von Krone (Horn's Phot. Journ. Bd. 8, S. 65).
26) Russel zu seinem Tannin-Verfahren (Phot. Archiv. 1861. S. 82).
27) Phot. Archiv. (1869.) Bd. 10, S. 103.
28) Illustred Phot.; Phot. Arch. (1868.) Bd. 9, S. 219.
29) Bull. Belge. Bd. 4, S. 35. Phot. Corresp. (1878.) Bd. 15, S. 241.
30) Phot. par émulsion seche au bromure d'argent. 1877. — Phot. Arch. 1877. S. 189.

liche Verhältnisse nimmt auch Newton[31]) an, während Cooper[32]) und Singer[33]) die Emulsion mittelst eines mässigen Aetherüberschusses darstellen.

Die fertige Emulsion wird also meist in etwa gleichen Vol. Alkohol und Aether gelöst. Während der Präparation, d. i. der Erzeugung des Bromsilbers aus Bromid und Silbernitrat, braucht man sich gerade nicht strenge an diese Verhältnisse zu halten; es darf aber nicht ausser Acht gelassen werden, dass bei diesem Processe das Collodion genügend dünnflüssig sein soll und dass es Silbernitrat in genügender Menge lösen muss. Weil letzteres in Aether noch viel schwerer als in Alkohol löslich ist, empfiehlt es sich, grosse Aethermengen zu vermeiden; zu viel Alkohol dagegen muss vermieden werden, weil bei der Präparation mehr oder weniger Wasser in's Collodion gebracht wird, welches ein Alkohol-Collodion gelatinös macht. Schliesslich wird das Bromsilbercollodion getrocknet und neuerdings aufgelöst (s. u.)

IV. Einfluss des Wassergehaltes.

Ganz wasserfreier Alkohol und Aether kommen nicht in den Handel. Im sogenannten „absoluten Alkohol" finden sich 1 bis 5 Procent Wasser.

Möglichst wasserfreier Alkohol-Aether (mit 1 bis 2 Procent Wasser) gibt kein gutes Collodion. Die Häutchen sind sehr lederig und ziehen sich häufig von den Rändern der Glasplatte weg. Im nassen Collodion-Verfahren und überall dort, wo die erstarrte Schicht mit Bädern behandelt werden soll, zeigt sich der Uebelstand, dass die wässerigen Lösungen (z. B. Silberbad) abgestossen werden, wodurch Flecken entstehen. Deshalb warnen Hardwich[34]), Mariot[35]), Desprats[36]), Gaudin[37]), Sutton[39]), Kleffel[39]) u. A. vor der Benutzung wasserarmer Collodien.

Ist daher der Alkohol-Aether für das Collodion nicht ursprünglich schon hinlänglich wasserhaltig, so setzt man absichtlich Wasser zu. Je mehr Aether vorhanden ist, desto mehr Wasser verträgt das Collodion[40]); umgekehrt verhält es sich bei Alkohol-Ueberschuss.

Nach Versuchen des Verfassers ist für jodirtes Negativ-Collodion (nasses Verfahren), welches ungefähr aus 60 Vol. Procent Alkohol und 40 Vol. Procent Aether besteht, der beste Wassergehalt 4 bis 5 Vol. Procent Wasser. Meistens nimmt man reinen Aether und mischt ihn mit Alkohol von 6 bis 8 Vol. Procent Wassergehalt[41]).

Zu grosser Wassergehalt ist schädlich. Es wird nicht nur das Collodion schleimig, sondern die Haut schwimmt leicht ab, sie wird mürb und leicht

31) Vogel, Lehrb. d. Phot. 3. Aufl. S. 396.
32) Photographic Journ. 1871. Phot. Archiv. (1871.) Bd. 12, S. 76.
33) Phot. Mitth. Bd. 12, S. 276.
34) Horn's Phot. Journ. 1857. Bd. 8, S. 26.
35) Horn's Phot. Journ. 1857. Bd. 8, S. 67. Phot. Corresp. 1865. Bd. 2, S. 143.
36) Horn's Phot. Journ. 1859. Bd. 11, S. 42.
37) Phot. Archiv. 1861. Bd. 2, S. 236.
38) Phot. News. 1862. Nr. 144. Phot. Archiv. 1862. Bd. 3, S. 117.
39) Kleffel's Lehrbuch d. Photographie.
40) Z. B.: Empfahl Legray Alkohol von nur 85 Procent bei einem 25fachen Ueberschuss an Aether (Martin's Handb. d. Phot. 1857. S. 218).
41) Alkohol von 94 bis 96 Procent verlangen für Rohcollodion: Bollmann (Handbuch d. Phot. 1862. S. 14), H. W. Vogel (Lehrbuch d. Phot. 3. Aufl. 1879. S. 122) u. A. — 92proc. Alkohol benutzten: Reynaud (Horn's Phot. Journ. 1862. Bd. 18, S. 64), Mazac (Horn's Phot. Journ. 1861. Bd. 16, S. 30) u. A.

rissig. Schon Bingham machte 1852 und Gaudin 1855[42]) auf diese Fehler aufmerksam[43]); später machten Andere[44]) genauere Angaben.

Zum Wieder-Auflösen von trockener Collodion-Emulsion pflegt man wasserarmen Alkohol-Aether zu nehmen; in der Regel höchst rectificirten Alkohol (95 bis 96 Procent) und reinen Aether.

V. Ueber das Filtriren und Klären des Collodions.

Wenn irgend ein Collodionpyroxylin, sei es Collodionwolle oder Papyroxyl in Alkohol-Aether gelöst wird, so gibt es im besten Falle eine schwach trübe Lösung, in welcher wenige Fäserchen herumschwimmen; oft aber sind viele ungelöste Fasern in demselben suspendirt. Niemals aber ist das Collodion sofort nach der Darstellung wasserhell.

Auf Glas aufgegossen hinterlassen schwach trübe Collodien eine kaum merklich trübe Collodionhaut; immerhin ist sie nicht ganz glasblank und auch nur wenige Fäserchen sind oft schon störend.

Namentlich photographische Collodien sollen möglichst klar sein. Wenn dies schon im gewöhnlichen nassen Verfahren nothwendig ist, so ist besonders für directe Glaspositive (Ambrotypien, Pannotypen) die völlige Klarheit des Collodions unerlässlich.

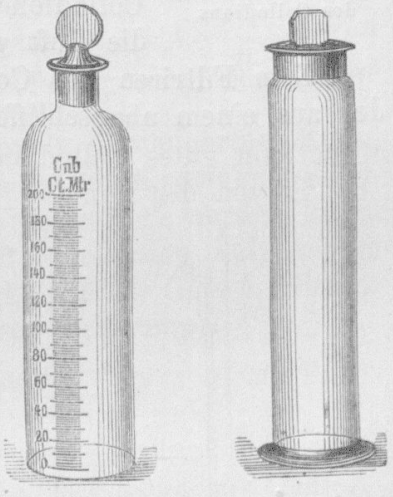

Fig. 74. Fig. 75.
Flaschen zum Absetzen des Collodions.

Am einfachsten ist es, das Rohcollodion in hohen, schmalen verschlossenen Flaschen, welche entweder cubicirt sind (Fig. 74) oder nicht (Fig. 75) 8 bis 10 Tage oder wenn nöthig noch länger ruhig stehen zu lassen. Dabei senken sich die unlöslichen Bestandtheile zu Boden und bilden nur dann einen bedeutenden, voluminösen Bodensatz, wenn die Collodionwolle nicht von guter Qualität war. Je länger das Collodion lagert, desto klarer wird es. Es erleidet dabei keine störende Veränderung, wenn man die volle Flasche im Dunklen an einem kühlen Ort stehen lässt.

Zum Decantiren und Klären des Collodions ist der in Fig. 76 dargestellte Apparat zu empfehlen. Er besteht aus einer hohen Flasche von geringer Weite, deren Kork *a* mit zwei Löchern durchbohrt ist, in welche zwei dünne Glasröhren hineinpassen, wovon die eine, *A* nur ein wenig tiefer geht als der Kork, während die andere, U-förmig gebogene, *B*, nicht ganz bis an den Boden in die Flüssigkeit hineinreicht. In diese Flasche giesst man das Collodion, welches geklärt werden soll. Am andern Morgen oder nach einigen Tagen hat es sich abgesetzt und fliesst, sobald man in die Röhre *A* hineinbläst, durch *DaB* als klare Flüssigkeit ab, welche in einer sorgfältig gereinigten Flasche aufgefangen wird.

Sollte zufällig ein Tropfen in *B* erstarren, so muss er mit einer Nadel fortgeschafft werden.

42) Horn's Phot. Journ. 1855. Bd. 3, S. 34; aus La lumière.

43) Martin's Handb. d. Phot 1854. S. 194.

44) Insbesondere Schnauss (Phot. Archiv. 1861. Bd. 2, S. 18) und Belitzki (Phot. Archiv. 1863. S. 1; Moniteur de la Phot. 1863). Die Fehler treten meistens schon bei 10 Procent Wasser auf.

Häufig werden die groben Verunreinigungen durch Filtriren über Baumwolle oder besser Schafwolle beseitigt, dann das Collodion durch Stehen geklärt. Zumeist aber werden die nachstehend beschriebenen Apparate für jodirtes Collodion verwendet, sei es, um frisches klar zu machen oder älteres Abfluss-Collodion von anhängenden Staubtheilchen zu befreien.

Fig. 76.
Apparat zum Klären des Collodions.

Fig. 77 stellt eine ältere Collodion-Filtrirflasche vor[45]). Der Cylinder AB passt in die Flasche D. Bei B ist er mit Baumwolle verstopft. Das Glasrohr EF ist unten schräg abgeschnitten und gestattet das Entweichen der Luft vom Gefäss D nach A. Das Collodion wird bei A eingegossen; während der Filtration ist A verkorkt.

Fig. 78 zeigt eine neue Collodion-Filtrirflasche[46]). Die Glaskugel a ist in das Reservoir b eingeschlossen; sie trägt die offene Glasröhre c, welche mittelst loser Baumwolle in den Hals der Kugel gesteckt ist. Das oben aufgegossene Collodion sickert langsam durch die Baumwolle, während die Luft von dem unteren Raum b nach oben steigt.

Zum Filtriren des Collodions ist auch ein Apparat empfohlen worden, der aus einem abgeschliffenen, mit einer mattgeschliffenen Glasplatte (i) be-

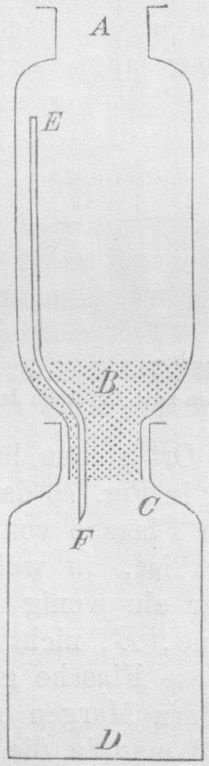

Fig. 77.

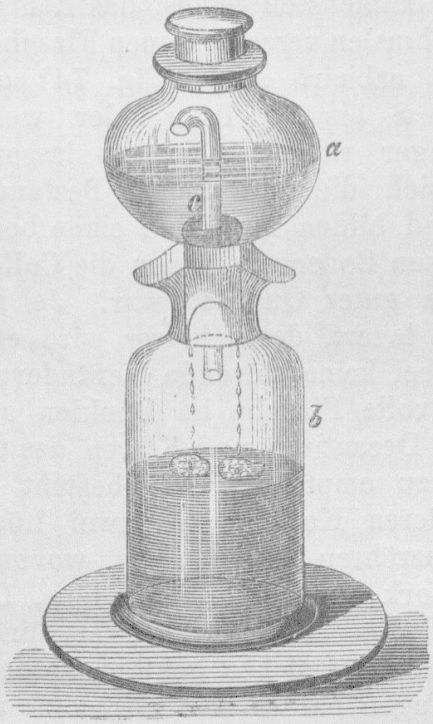

Fig. 78.

Collodion-Filtrirflaschen.

deckten Trichter (o) besteht, welcher sich auf einer plattbodigen Flasche (c) befindet (Fig. 79). Da der ganze Apparat hermetisch verschlossen ist, findet zwar keine Verdunstung des Aethers und Alkohols statt, aber die

45) Von J. Sang (Journ. Lond. Phot. Soc. 1857. Bd. 4, S. 3. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1857. S. 426).

46) Beschrieben in Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860. Bd. 1, S. 325. Kleffel's Handb. d. Phot. 1880. S. 60.

Filtration geht auch sehr langsam vor sich und hört bald ganz auf. Wenn man statt des Papierfilters ein Bäuschchen Baumwolle nimmt, geht das Collodium rascher durch, wird aber weniger klar.

Man kann die Filtration beschleunigen, wenn man in einen inwendig kannelirten (d. h. mit Rippen oder Stäben versehenen) Porzellantrichter genau einen Glastrichter, der um einen Zoll kürzer ist als der Porzellantrichter, hineinpasst und diesen mit einem einfachen Filter versieht, auf welches man das Collodion giesst. Wenn nun eine etwas angefeuchtete Glasplatte auf den oben abgeschliffenen Porzellantrichter gelegt wird, ist die Verdunstung des Aetheralkohols nicht allein gehemmt, sondern die Filtration geht auch ganz bequem von Statten, weil die aus der Flasche entweichende Luft nach oben steigen kann und hier genügenden Druck auf die Flüssigkeit ausübt, um sie durch die Poren des Filters zu pressen. Der Apparat ist so einfach, dass jeder Photograph ihn leicht erproben kann.

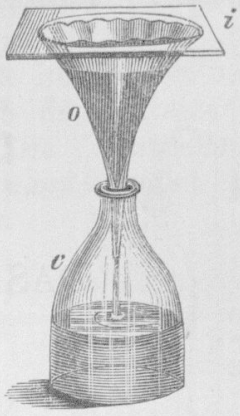

Fig. 79. Apparat zum Filtriren des Collodions.

Durch Verdünnung der Luft in der Flasche geht die Filtration viel rascher vor sich. Fig. 80 zeigt einen derartigen Apparat: *d* eine dicke Kautschukplatte oder geschliffene Glasplatte, worauf das Glas *h* steht; darüber befindet sich die Glocke *u* mit dem doppelt durchbohrten Kork, welcher den Trichter und das Rohr *n* trägt. Bei *n* ist ein Kautschuk-Saug-Ballon befestigt, mittelst welchem die Luft in *u* ausgesaugt werden kann. Wird der Trichter *g* mit Baumwolle etc. verstopft, Collodion aufgegossen und dann die Luft ausgesaugt, so rinnt die Flüssigkeit in das Glas *h*. Besser als diese Vorrichtung ist jedenfalls eine sog. Wasser-Luftpumpe.

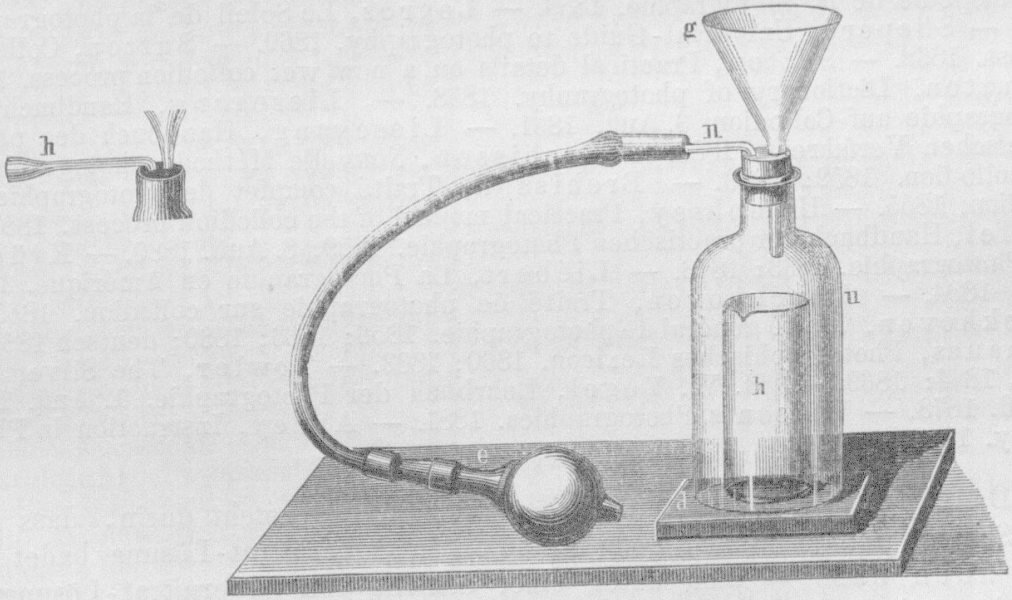

Fig. 80. Filtration mittelst Verdünnung der Luft.

Das filtrirte Collodion ist fast nie so klar und blank, dass man es sofort verwenden würde. Man muss es daher absetzen und klären lassen. Dieser mit dem Ablagern verbundene Vortheil ist allgemein bekannt und oftmals wurde auf das durch das Filtriren nicht genügend zu vollziehende Reinigen des Collodions, dem das freiwillige Klären folgen müsse, hingewiesen[47]).

47) Z. B. von Desprats (Phot. Archiv. 1861. Bd. 2, S. 80), Kleffel (Handb. d. Phot. 1880. S. 64) u. A.

VIERZEHNTES CAPITEL.

DAS NASSE COLLODION-VERFAHREN.

Literatur:

Le Gray, Photographie. 1850; 1852; 3. Aufl. 1854. — Barreswil et Davanne, Chimie Photographique. 2 Aufl. 1858; 4. Aufl. 1864; deutsch. 1854; 1863. — Belloc, Traité de la photographie sur collodion. 1854. — Belloc, Les quatres branches de la photographie. 1855; 1858. — Belloc, Photographie rationelle. 1862. — Bingham, Instruction in the art of photography. 1855. — Blanquart-Evrard, La Photographie, ses origines, ses progrès etc. 1869. — Disdéri, Manuel opératoire de photographie sur collodion. 1854. — Disdéri, L'Art de la photographie. 1862; deutsch 1864. — Jodard, ABC de la photographie sur collodion. 1854. — Hardwich, Manual of photographie chemistry 5. Aufl. 1859; 7. Aufl. 1864; deutsch (Manual der photographischen Chemie) 1863; neu bearbeitet 1883 von Taylor. — Bollmann, Handbuch der Photographie. 1862. — Bollmann, Photographisch-chemikalisches Lexicon. — Heinlein, Photographicon. 1864. — Hughes, The principles and practice of photography. 1861; 1864; 1876. — Martin, Repertorium der Photographie. 1846. — Martin, Handbuch der Photographie. 1851; 1857; 1865. — Chevalier, Photographie sur papier sec, collodion etc. 1857. — Legros, Encyclopédie de la photographie. 1856. — Legros, Le Soleil de la photographie. 1863. — Sheperd, Universal-Guide to photography. 1860. — Sutton, Collodion process. 1862. — Sutton, Practical details on a new wet collodion process. 1873. — Sutton, Dictionary of photography. 1858. — Liesegang, Handbuch der Photographie auf Collodion. 3. Aufl. 1861. — Liesegang, Handbuch des photographischen Verfahrens. 1880. — Brebisson, Nouvelle Méthode photographique sur collodion. 1852; 1853. — Brebisson, Traité complet de photographie sur collodion. 1855. — Humphrey, Practical manual of the collodion process. 1857. — Kleffel, Handbuch der practischen Photographie. 1859, 8. Aufl. 1880. — Krüger, Die Photographie. 1863; 1876. — Liébert, La Photographie en Amérique. 1864; 1874; 1884. — Monckhoven, Traité de photographie sur collodion. 1855. — Monckhoven, Traité général de photographie. 1856; 1863; 1880; deutsch 1864. — Schnauss, Photographisches Lexicon. 1860; 1883. — Towler, The Silver Sunbeam. 1864; 1869. — H. W. Vogel, Lehrbuch der Photographie. 1. Aufl. 1870; 3. Aufl. 1878. — Wilson's Photographics. 1881. — Abney, Instruction in Photography. 1882.

Das Princip des nassen Collodion-Verfahrens besteht darin, dass man eine Schicht von jodsalzhaltigem Collodion in Silbernitrat-Lösung badet und dann noch nass — also unter einer Schicht von Silbernitrat-Lösung — exponirt und dann mit saurer Eisenvitriol- oder Pyrogallol-Lösung entwickelt.

Der Process ist ein solcher mit „physikalischer Entwickelung", über dessen Theorie im 6. Heft dieses Werkes (2. Theil) gehandelt wurde.

I. Darstellung des jodirten Negativ-Collodion's.

Unter „jodirtem" oder richtiger „gesalzenem" Collodion, resp. Negativ-Collodion, versteht man eine Lösung von Jod-, Bromsalz oder Gemischen dieser und ähnlicher Salze in Rohcollodion.

A. Die zum „Jodiren“ verwendeten Salze.

Die hierzu verwendeten Salze müssen in Alkoholäther löslich und ziemlich haltbar sein.

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Uebersicht über die Löslichkeit und wichtigsten Eigenschaften der gebräuchlichsten Salze nach den Untersuchungen des Verfassers [1]), sowie deren chemische Formeln. Die Vertauschung eines der Salze in einer Vorschrift durch ein anderes muss nämlich im äquivalenten Verhältnisse erfolgen.

1 Gewichtstheil des Salzes löst sich bei 15° C. in Gewichtstheilen:

Verbindung.	Formel	Wasser	Alkohol abs. Dichte 0,794	Aether Dichte 0,729	Alkoholäther 1 Vol.:1 Vol.
Bromcadmium, weisse Krystalle mit 4 Mol. Krystallwasser [2]), an der Luft allmählig verwitternd . .	$CdBr_2 . 4H_2O$	0.94	3. 4	250	16
Bromammonium, weisses Krystallpulver, wird an der Luft feucht und reagirt stets sauer	NH_4Br	1. 29	31. 5	890	112
Bromnatrium, zerfliessliche Krystalle	$NaBr . 2H_2O$	1 . 10	15. 9	1200	—
Bromkalium, luftbeständige Würfel	KBr	1 . 62	750	5000	1700
Jodcadmium, luftbeständige Schuppen, das haltbarste Jodsalz . .	CdJ_2	1 . 13	0.98	3 . 6	2 . 0
Jodammonium, weisses Pulver, welches (besonders an Licht und Luft) bald gelb und feucht wird	NH_4J	0 . 60	4. 0	210	20
Jodnatrium, zerfliessliche Krystalle	$NaJ . 2H_2O$	0 . 55	12. 0	360	—
Jodkalium, ziemlich beständige Würfel	KJ	0 . 71	68. 3	370	120
Einfach-Ammonium-Cadmiumbromid, sehr beständige Nadeln . .	$2NH_4Br . 2CdBr_2 . H_2O$	0 . 73	5. 3	280	24
Vierfach-Ammonium-Cadmiumbromid, luftbeständig	$4NH_4Br . CdBr_2$	0 . 96	zerfällt damit		
Einfach-Natrium-Cadmiumbromid, luftbeständig	$2NaBr . 2CdBr_2 . 5H_2O$	1 . 04	3. 7	190	—
Einfach-Kalium-Cadmiumbromid, verwitterte Säulen	$KBr . CdBr_2 . H_2O$	0 . 79	zerfällt damit		
Vierfach-Kalium-Cadmiumbromid, rhomboëdrische Krystalle . . .	$4KBr . CdBr_2$	1 . 40	zerfällt damit		
Einfach-Ammonium-Cadmiumjodid, farblose Nadeln, ganz luftbeständig	$2NH_4J . 2CdJ_2 . H_2O$	0 . 90	0.88	2 . 4	—
Zweifach-Ammonium-Cadmiumjodid, farblose Würfel, weniger beständig als das vorige	$2NH_4J . CdJ_2 2H_2O$	0 . 58	0.70	8 . 9	1 . 8
Zweifach-Natrium-Cadmiumjodid, zerfliessliche Nadeln	$2NaJ . CdJ_2 . 6H_2O$	0 . 63	0.86	10 . 1	—
Einfach-Kalium-Cadmiumjodid, luftbeständige Krystalle	$KJ . CdJ_2 . H_2O$	0 . 94	—	—	—
Zweifach-Kalium-Cadmiumjodid, luftbeständige Octaëder . . .	$2KJ . CdJ_2 . 2H_2O$	0 . 73	1. 4	24 . 5	4 . 5

1) Phot. Corresp. 1876. S. 92.

2) Bei 100° C. verlieren sie 2 Mol. aq., bei 200° C. alles Wasser. Sublimirtes Bromcadmium bildet wasserfreie Schuppen. Sie kommen (trotz der Anempfehlung Heese's, Phot. Corresp. 1865. S. 301) nicht in den Handel.

Dazu kommt noch:

Bromzink[3]) ($ZnBr_2$), krystallisirt schwierig. Jodzink[3]) (ZnJ_2), krystallisirt wasserfrei in Octaëdern, zersetzt sich an der Luft, wird feucht und gelb. Jodlithium ($LiJ \cdot 3\,aq$), Bromlithium, zerfliesslich, unbeständig. Alle sind in Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich. Jodcalcium (CaJ_2), krystallisirt in wasserhaltigen Nadeln (zersetzlich); ebenso Bromcalcium. In Wasser und Alkohol leicht löslich. — Jodmagnesium (MgJ_2) und Brommagnesium ($MgBr_2 \cdot 6\,aq$); beide enthalten Krystallwasser und zerfliessen schnell an der Luft.

Von Chlorsalzen löst sich besonders leicht in Alkohol oder Alkohol-Aether: Chlormagnesium (kommt wasserfrei [$MgCl_2$] und krystallisirt mit 6 aq vor; 1 Theil löst sich in 5 Theilen Alkohol von 0,90), Chlorcalcium (wasserfrei: $CaCl_2$ oder krystallisirt mit 6 aq), Chlorzink ($ZnCl_2$, zerfliesslich), Chlorstrontium kommt wasserfrei ($SrCl_2$) oder mit 6 Mol. Krystallwasser vor, es löst sich nur in wasserhaltigem, nicht in absolutem Alkohol. Weniger leicht löst sich in Alkohol: Chlorcadmium (krystallisirt: $CdCl_2 \cdot 2\,aq$). Noch weniger: Chlorammonium; so gut wie nicht: Chlornatrium und -Kalium. Alle sind aber in Wasser leicht löslich.

Da Bromkalium in Alkohol-Aether schwer löslich ist und es sich immer bildet, wenn irgend welche Bromsalze mit Kaliumsalzen zusammenkommen, so ist es nicht möglich mit Kaliumsalzen ein Negativ-Collodion stark zu bromiren. Am geeignetsten ist hierzu ein Gemisch von Bromcadmium und -Ammonium oder das Doppelsalz der beiden, welches sehr schön krystallisirt und beständig ist. — Das einfache Ammonium-Cadmiumbromid wurde vom Verfasser 1876 zuerst rein dargestellt, analysirt und in die Photographie eingeführt[4]).

Die verschiedenen Metalljodide und Bromide beeinflussen das Collodion in Bezug auf Dickflüssigkeit, Haltbarkeit, Zähigkeit des Häutchens, der Empfindlichkeit, Intensität und Farbe des Bildes. Cadmiumsalze machen es dickflüssig, aber geben ein sehr haltbares Collodion, Ammonium- und besonders Natriumsalze machen es dünnflüssig und zersetzen sich bald unter Rothfärbung, Kaliumsalze ändern die Consistenz wenig und sind haltbarer als die beiden letzteren, Zink- und Calciumsalze machen es dünn und wenig haltbar.

Am gebräuchlichsten sind Gemische von Cadmiumsalzen mit Ammonium-, Kalium- oder Natriumsalzen. Am besten ist es, wenn die Gemische sich der Zusammensetzung eines Doppelsalzes nähern, z. B. Ammonium-Cadmiumjodid und -bromid. In der Regel sind diese Gemische leichter löslich als die einzelnen Salze[5]) (s. obige Tabelle) und man kann die Fehler der einzelnen Salze gegenseitig compensiren.

Collodion mit Jodkalium allein[6]) wurde nur in älteren Büchern

3) Bildet mit Ammonium-, Kalium- und Natriumsalzen leicht lösliche Doppelverbindungen ähnlich den Cadmiumdoppelsalzen (Gmelin's Handbuch d. Chemie 6. Aufl. 1875. 3. Bd.).

4) Phot. Corresp. 1876. S. 93. Zur Darstellung von einfach Ammonium-Dadmiumbromid löst man 10 Th. Bromammonium und 35 Th. Bromcadmium in Wasser auf und dampft zur Krystallisation ein.

5) Es ist lange bekannt, dass Cadmiumsalze die Löslichkeit der Kaliumsalze im Collodion vermehren z. B. Hardwich (Manual of Photogr. Chemistry. 1859; deutsch 1864. S. 125).

6) Man sättigt $1^1/_2$ Perc. Rohcollodion (Alkohol-Aether 1 : 1) mit Jodkalium. Es lösen sich ungefähr 0,8 bis 0,9 Perc. Jodkalium.

empfohlen[7]), später nicht für sich allein verwendet[8]). Es färbt sich bald roth (in 2 bis 3 Wochen) und gibt dann unempfindliche, harte Platten. Dasselbe gilt für Jodammonium[9]), welches zarte Bilder gibt, aber sehr unbeständig ist. Auch Gemische dieser Salze mit deren Bromsalzen zeigen ähnliches Verhalten.

Cadmiumsalze im Collodion wurden von Laborde 1853 eingeführt und namentlich Bromcadmium mit Alkalijodiden (z. B. Jodkalium) zu mischen empfohlen[10]), sowie er auch Jodcadmium besonders pries[11]). Collodion mit Cadmiumsalzen allein schrieb Monckhoven schon 1855 vor[12]), später besouders H. W. Vogel als „Aequivalent-Collodion“[13]), welches jahrelang haltbar und von allen das beständigste ist; leider machen sie das Collodion etwas dickflüssig, vertragen wenig Wasser im Collodion und vermindern die Brillanz.

Natriumsalze scheint zuerst Laborde 1857 versucht[14]) zu haben und Maywell Lyte verwendete 1861 eine Jodirung von Jodnatrium mit Jod- und Bromcadmium. Die Natrium-Collodien ähneln in ihren Eigenschaften denen mit Kaliumsalzen. Die Collodien lassen sich vermöge der leichten Löslichkeit stark jodiren[15]), werden aber bald dünnflüssig. Meynier brachte 1866 ein Gemisch von NaJ, CdJ_2 und $CdBr_2$ als „Bromojodurecadmicosodique“ in den Handel[16]).

Lithiumsalze wurden wohl zuerst von Schnauss (1860) empfehlen[17]) und besonders von Liesegang in den Handel gebracht; sie arbeiten mit Cadmiumsalzen combinirt gut, aber ihr Preis kann ihre Verwendung kaum rechtfertigen. Lemling[18]) lässt hierüber seinen „Meister“ in einem Dialoge sagen: „Das Jod- und Bromlithium ist auch zu theuer; habe auch keinen Grund finden können, warum man aus Lithion Jodirungssalze fertigen soll. Mancher glaubt, was theuer ist, sei auch gut. Speculative Menschen beuten den photographischen Aberglauben recht pfiffig aus.“

So sehr Bromzink für Collodion-Emulsionen sich bewährte, so bald kam Jod- und Bromzink[19]) im nassen Collodion-Verfahren ausser Gebrauch.

7) Le Gray schrieb 1852 Jodkalium oder Jodammonium vor („Photographie“ 1852. S. 94), später das etwas haltbarere Jodzink („Photographie“ 1854. S. 94).

8) Die geringe Löslichkeit bewog Gaudin schon 1857 zum Aufgeben des Jodkalium (Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1857. S. 135, aus La Lumière 1857. S. 181).

9) War von Bingham bald nach Le Gray empfohlen (Compt. rend. 1852. Nr. 19). Es arbeitet nicht so kräftig wie Jodkalium, wie schon Montizon fand (Cosmos 1854. S. 213).

10) Laborde und Brebisson versuchten auch $FeBr_2$, $NiBr_2$, $ZnBr_2$, $HgBr_2$, fanden aber $CdBr_2$ am passendsten (La Lumière 1853. Nr. 29).

11) Er zog es der Haltbarkeit dem KJ, NaJ, NH_4J, BaJ_2, ZnJ_2, Al_2J_6, FeJ_2 vor (Bull. Soc. franç. 1857. S. 98. Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 265).

12) Monckhoven, Traité de phot. 1855.

13) Vogel löst 1 gr Bromcadmium und 5 gr Jodcadmium in 90 ccm absolutem Alkohol auf und mischt 270 ccm 2proc. Rohcollodion hinzu (Vogel's Lehrbuch d. Phot. 1. und 2. Aufl.).

14) Bull. Soc. franç. 1857. S. 98.

15) H. W. Vogel's Recept s. Lehrb. der Photographie 3. Aufl. 1878. S. 282, aus Phot. Mitth. 1865. S. 111.

16) Phot. Archiv. 1867. S. 17. Phot. Corresp. 1870. S. 111.

17) Phot. Archiv. 1860. S. 62.

18) Der Forscher. 1864. S. 35 und 359.

19) Anfangs empfohlen von Le Gray (1854); ZnJ_2 und $CdBr_2$ von Mayall (1855) etc. — Zinksalze geben zart zeichnende Collodien, die aber wenig haltbar sind. — In neuerer Zeit ist Zink-Collodion fast nie benutzt. Dagegen gibt

Für Negativ-Collodien versucht, aber später in der Praxis nicht angewendet oder wieder aufgegeben wurden die Jodide oder Bromide von Strontium[20]), Barium[21]), Magnesium[22]), Calcium[23]), Aluminium[24]), Eisen[25]). Arsen-Salze[26]), organische Jodirungssalze[27]) konnten sich gleichfalls nicht Bahn brechen.

B. Wirkung von freiem Jod oder Brom im Negativ-Collodion.

Freies Jod im Collodion ändert dessen Eigenschaften in charakteristischer Weise. Es färbt dasselbe blutroth, drückt die Empfindlichkeit der Platte herab, bewirkt aber grössere Klarheit und vermehrt die Contraste. Diese Wirkung wurde schon von Le Gray (1852), Belloc (1854) u. A. erkannt und Gaudin[28]) wies 1855 darauf hin, dass Salpetersäure im Negativ-Silberbade im ähnlichen Sinne wirkt[29]). Man setzt besonders für schön transparente Bilder, z. B. Glaspositive, sowie für Reproductionen von Kupferstichen, welche sehr klare Shwärzen haben sollen, zum gewöhnlichen Negativ-Collodion einige Tropfen alkoholischer Jodtinctur (bis zur dunkelgelben oder gelbrothen Farbe) zu. 3 bis 4 Tropfen conc. Salpetersäure pro Liter Negativ-

Liébert in seiner „Photographie en Amérique“ (1878) viele Vorschriften mit diesem Salz.

20) Jodstrontium mit CdJ_2 und $CdBr_2$ von Liesegang (Phot. Arch. 1869. S. 74).

21) Wenderoth, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860. Bd. 1, S. 46. Laborde hatte BaJ_2 schon 1857 als sehr zersetzlich erkannt.

22) Brommagnesium von Belitzki 1858 (Horn's Journ. Bd. 10, S. 31) empfohlen; MgJ_2, $MgBr_2$ und NH_4Br von Mayall, Heich u. A. anfangs empfohlen, von Mayall später (1860) verworfen (Horn's Journ. Bd. 13, S. 76).

24) Bromcalcium von Berry empfohlen (Horn's Journ. 1855. Bd. 4, S. 47); CaJ_2 neben Cd- und Na-Salzen von Köhnke (Bühler's Memorial. 1868) etc.

25) Jodaluminium versucht von Laborde (Bull. Soc. franç. 1857. S. 98. Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 267); Jod- und Bromaluminium von Draper (Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 270) u. A.

25) Sowohl Eisenchlorid als -jodür lösen sich in Alkohol. Jodeisen wurde zuerst von Wood's 1844 in der Papier-Photographie angewendet (s. II. Theil, S. 79). Brebisson (ibid.), Weiler (1857, Horn's Journ.) u. A. setzten es dem Jodkalium-Collodion als Beschleuniger zu — Aber nur Anfangs wirkt Eisenjodür als Beschleuniger, es reducirt bald das Silberbad (Hardwich) und macht das Collodion gallertartig (Couillard, Kreutzer's Jahrber. 1856. S. 174). — Bromeisen fand Monckhoven ganz untauglich (Horn's Journ. 1858. S. 17); auch Schnauss verwarf die Eisensalze im Collodion.

26) Kingsley in Paris setzte Anfangs der funfziger Jahre als Beschleuniger Arsenjodid und -bromid zum Jodsalzcollodion (Martin's Handb. d. Phot. 1857. S. 215). Sutton fand, dass dadurch die Bilder kräftiger, die Farbe des reducirten Silbers schwärzer wurde (Phot. Notes. 1860. S. 157. Kreutzer's Zeitschr. Bd. 3, S. 10). Das Collodion verdirbt damit bald.

27) Babo schlug 1855 Jodteträthylammonium im Collodion vor (Poggendorff's Annal. Bd. 97 [173], S. 499); Hardwich fand es sehr beständig. Monckhoven versuchte 1860 Jodoctyl ohne, Jod- und Bromäthylamin aber mit Erfolg (Phot. Arch. 1861. S. 72), brachte solches Collodion gemischt mit Cd-Salzen 1873 in den Handel (Phot. Corresp. 1873. S. 125), gab es später aber selbst auf. — Jodwasserstoffs. und bromwasserstoffs. Anilin sind ohne Nutzen (Eder und Tóth, Phot. Corresp. 1877. S. 9).

28) Horn's Phot. Journ. 1855. S. 84.

29) In der That macht Jod, sowie es mit Silbernitrat zusammenkommt, Salpetersäure frei.

Collodion wirken ähnlich, indem sie rasch Jod frei macht; Eisessig wirkt ähnlich, aber weniger energisch[30]).

Freies Brom wirkt ähnlich wie Jodtinctur, weil es aus den Jodiden Jod frei macht[31]); auch Bromwasserstoffsäure bewirkt Klarheit der Negative[32]).

C. Verschiedene Zusätze zum Negativ-Collodion.

Viele Substanzen wurden dem jodirten Negativ-Collodion zugesetzt, entweder als „Beschleuniger" oder als Mittel zur Vermehrung der Intensität, Klarheit etc. Es sind zu nennen: Essigsaures Natron[33]), essigsaures Blei[34]), salpetrigsaures Blei[35]), salpetrigsaures Kali oder Natron[36]), Chlorplatin[37]), Bromgold[38]), Chlorgold[39]), Gallussäure[40]), Tannin[41]), phosphorigsaures Kali sowie unterphosphorigsaures Natron[42]), salpetersaures Uranoxyd[43]), Jodstickstoff[44]), Harnstoff[45]), Creosot[46]), Aldehyd[47]), Chloroform[48]), Jodoform[49]),

30) Von Brebisson empfohlen. — Wilde schlug den Zusatz von einigen Tropfen folgender Lösung vor: 1 Th. Eisessig, 1 Th. Alkohol, $^1/_2$ Th. Jod (Phot. Mitth. 1869. S. 27).

31) Vergl. Eder (Phot. Corresp. 1878. S. 211; 1879. S. 132). — Pascalis setzte dem Negativ-Collodion 1854 „bromirten Aether" zu (Horn's Journ. Bd. 2, S. 26); Barié reines Brom (Kreutzer's Jahrber. 1856. S. 69), ebenso Keith (Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 131); Liébert (Phot. en Amérique. 1878. S. 453) und Wilde (Phot. Corresp. 1879. S. 110) „bromirten Alkohol" d. i. 1 Th. Brom und 8 Th. Alkohol.

32) Simpson, Brit. Journ. Bd. 7, S. 22. Kreutzer's Zeitschr. 1860. S. 6.

33) Macht das Bild rasch erscheinen (Parr, Horn's Journ. 1846. Bd. 6, S. 40. Heinlein's Photographicon. 1864. S. 63).

34) Phot. Archiv. 1861. S. 238.

35) Für Entwicklung mit Gallussäure (Laborde, Monckhoven's Traité general de Phot. 1846. S 169).

36) Vermehrt die Intensität und kürzt die Expositionszeit ab (Hardwich, Manual. S. 129; Sahler).

37) Vermehrung der Intensität.

38) Macht empfindlich, aber sehr schleierig (Berry).

39) Empfohlen von Barnes (vergl. Davis, Heinlein's Photographicon. 1864. S. 63). Dieselben Fehler wie voriges.

40) Auf 1 Liter Negativ-Collodion 10 ccm alkohol. Gallussäurelösung (1:1000) erklärten Manche als Beschleuniger, Andere erhielten Schleier (Monckhoven's Traité. 1846. S. 169. Bovey, Phot. Arch. 1870. S. 92).

41) Aehnlich wie voriges Mittel (Phot. Archiv. 1861. S. 238).

42) Als Beschleuniger (Sahler, Brit. Journ. Phot. Bd. 9, S. 331. Bollmann's Phot. Monatsheft. 1863. S. 101).

43) Soll altes schlechtes Negativ-Collodion restauriren (Fink, Phot. Corresp. 1865. S. 186).

44) Als Beschleuniger?! (Bull. Soc. franç. 1873. S. 83).

45) Hase, Horn's Phot. Journ. 1855. Bd. 3, S. 15 und 23.

46) Archer, Kreutzer's Jahrber. Phot. 1855. S. 18.

47) Soll nach Conduché beschleunigen, nach Babo verzögern, nach Monckhoven indifferent sein.

48) Soll das Häutchen structurlos machen, namentlich Netzbildung beseitigen; Zusatz von 1 bis 5 Procent (Shabold, Journ. Phot. Soc. London. 1855. S. 56. Patrik, Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 261).

49) Soll die Schicht poröser machen (Hockin 1852), aber die Empfindlichkeit vermindern (Hardwich, Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 253).

Chloralhydrat[50]), Glycerin[51]), Zucker[52]), essigsaures Morphin[53]), Leberthran[54]), Benzin, Hellenin, Terpenol[55]), Anilin[56]), Kampher[57]), Seife[58]), fettsaures Silberoxyd[59]), Carbolsäure[60]), Glycyrrhizin[61]), Nelkenöl[62]), Harz gekocht mit Ammoniak[63]), alkoholische Wachslösung oder Ceroleïn[64]), Guttapercha[65]). Ueber Nitroglucose s. S. 120. — Alle diese Zusätze haben bei ihrer Anwendung in die Praxis meistens unregelmässige Resultate gegeben und mehr Schaden als Nutzen gebracht.

Der Zusatz von Farbstoffen in das Negativ-Collodion für das nasse Collodion-Verfahren hat sich — obschon mehrfach vorgeschlagen[66]) — bis vor Kurzem nicht bewährt; Farbstoffe wirken in diesem speciellen Falle selten im Sinne der optischen Sensibilisatoren (s. Bd. II, S. 15), sondern zersetzen meistens das Silberbad. Jedoch gelang es H. W. Vogel im März 1884 durch Zusatz von Eosin oder Cyanosin ein nasses Collodion-Verfahren auszuarbeiten, welches Gelb und Blau im richtigen Helligkeitsverhältniss gibt[67]).

50) Soll klären und empfindlicher machen (Brit. Journ.; Liesegang, Phot. Archiv. 1870. S. 93).

51) Zusatz von 1 bis 5 Procent Glycerin erhält die Platten lange feucht und macht ein wenig empfindlicher (zuerst Pollock, Kreutzer's Jahrber. 1850. S. 64, dann Carbutt, Philadelphia Phot. 1877). Nach einigen Tagen verdirbt es allmählig.

52) 1 Proc. soll empfindlicher machen (Bull. Assoc. Belge Phot. 1875. Bd. 1, S. 255).

53) Vermehrung der Empfindlichkeit (Phot. Archiv. 1867. S. 233).

54) Beschleuniger (Hallenbeck, Phot. Mitth. 1872. Bd. 8, S. 188. Barner, Journ. Phot. Soc. London. 1860. S. 215).

55) Alle drei sollen haltbar machen (Hallenbeck s. vor. Note).

56) Beschleuniger (Schwier).

57) Besonders für Ambrotyp- oder Pannotyp-Collodion. 1 g Kampher auf 500 cc Collodion (Cutting 1855 Dingler's Journ. Bd. 136, S. 206. Heinlein, Photographicon. 1864. S. 65. Liébert, Phot. en Amerique 1878. Prümm, Phot. Mitth. Bd. 10, S. 102).

58) Simpson (Phot. Mitth. 1867. Bd. 3, S. 210).

59) Niederschlag von Seife und Silbernitrat; soll grössere Feinheit bewirken (Courtenay).

60) Beschleuniger; verdirbt das Silberbad (Voyle, Phot. Arch. 1868. S. 279).

61) Bestandtheil der Süssholzwurzel. Schon 2 Tropfen einer alkoholischen Lösung (1:85) pro 30 ccm Negativ-Collodion ändern die Farbe des Silberniederschlages und machen intensiver (Hardwich, Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 103).

62) 4 Tropfen pro 30 ccm alten Negativ-Collodions soll die Empfindlichkeit erhöhen; auch Steigerung der Intensität (Hadow 1854, Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 251. Hardwich's Manual.). — Der als Beschleuniger in den fünfziger Jahren verkaufte „Liqueur Johnson Nr. 2" enthielt etwas ätherisches Oel.

63) Gibt sehr intensive Bilder (Hardwich).

64) Soll in kleinen Mengen empfindlicher machen (wahrscheinlich zuerst von Halphen in „La Lumière" im Januar 1854, dann von Lespiault, Lumière Juli 1854 angegeben). — Darstellung von Ceroleïn Bd. II, S. 90.

65) Fry bewahrte Collodion absichtlich in Guttaperchaflaschen auf, um es dicker zu machen (Kreutzer's Jahrber. 1856. S. 89). Man versuchte auch Zusatz von der Lösung in Chloroform oder Essigäther.

66) Diese Idee hatte zuerst Milton Sanders, welcher mit Curcuma das Collodion gelb färbte (sog. Xantho-Collodion), um die Schicht photographisch undurchsichtiger und die Bilder zarter zu machen (Kreutzer's Zeitschr. 1861, Bd. 3, S. 106). — Anilinroth wollte Aitken (Phot. Mitth. Bd. 11, S. 18) und Cooper dem Collodion als Mittel gegen Lichthöfe zuzetzen (s. Bd. II, S. 59); Eosin wurde von Waterhouse (Phot. Mitth. 1876. Bd. 13, S. 16) zuerst versucht, Methylviolett von Scottelari zu $^5/_{100}$ pro mille zugesetzt (Phot. Mitth. Bd. 14, S. 208), ohne dass Andere besonders reussirten.

67) Phot. Mitth. 1884. Bd. 20, S. 287 und Bd. 21, S. 33; auf Phot. News. Vergl. E. Albert (Phot. Corresp. 1884).

damit Platten, welche für gelbe Strahlen mehr als 25 mal empfindlicher als für blaue waren [68]).

D. Ueber das beste Verhältniss von Jod-, Brom- und Chlorsalz im nassen Collodion-Verfahren mit saurer Eisenvitriol-Entwickelung.

Reines Jodcollodion [69]) ist empfindlicher als Bromcollodion [70]) und dieses wieder mehr als Chlorcollodion; das erstere silbert sich im Silberbade viel rascher als das zweite. Ueber das Verhalten gegen das Sonnenspectrum s. Bd. I, S. 45.

In der photographischen Praxis haben sich am besten Jodbrom-Collodien mit überschüssigem Jodsalz bewährt. Jodbrom-Collodion gibt mehr Details in den Schatten; Jodcollodion erzeugt leicht Härten und solarisirt schneller. Man sagt: „Jodcollodion ist empfindlicher für starke, Jodbrom-Collodion für schwache Lichtstrahlen“ [71]). Reines Jodcollodion wurde für Reproductionen von Karten etc. empfohlen [72]).

Für die Porträt-, Landschafts-Photographie etc. hatte die Einführung von Bromsalz in's Jodcollodion, welche um 1850 geschah [73]), die günstigsten Folgen.

Das Verhältniss von Bromsalz zum Jodsalz ist seit 1851 [74]) ungefähr dasselbe geblieben, nämlich 1 Theil zu 3 bis 5 Theilen. Am genauesten lässt sich dies durch Aequivalentzahlen ausdrücken, was Heish [75]) und be-

68) Vogel's Vorschrift ist: Man löst in 95 ccm Collodion ungefähr 2 g Bromcadmium auf und setzt 5 ccm alkoholische Eosinlösung (1 : 320) zu. Das Silberbad ist wie das auf S. 147 angegebene, aber mit Essigsäure (!) angesäuert. Die Platten werden wie gewöhnlich sensibilisirt, dann 3 mal länger als ohne Eosinzusatz exponirt, vor dem Entwickeln in ein zweites Silberbad (mit Salpetersäure angesäuert) getaucht und wie gewöhnlich entwickelt etc. Um die Wirkung des Blau noch mehr herabzudrücken und die des Gelb relativ zu steigern, kann man ein gelbes Spiegelglas vor die Platte legen; die Exposition muss dann 3 mal länger sein.

69) In den Anfangszeiten des Collodion-Verfahrens bis Ende der fünfziger Jahre fast ausschliesslich benutzt.

70) Laborde versuchte 1853 reines Bromcollodion (Lumière. 1853. S. 29). Desgleichen Berry (1854; Dingler's Journ. Bd. 131, S. 467; Bd. 132, S. 79); Sutton (Phot. Archiv. 1871. S. 84) u. A. Es wurde niemals in der Praxis angewendet, weil es keine Brillanz gibt.

71) Carey Lea (Phot. Archiv. 1867. S. 280, aus Philadelphia Photogr.); H. W. Vogel (Phot. Mitth. 1871. Bd. 7, S. 295).

72) Z. B. von James, Schrank (5,8 g KJ, 4,4 g HN_4J, 11,7 g CdJ_2, 420 cc Alkohol, 420 cc Aether, $6^1/_2$ g Pyroxylin, der Rathgeber des praktischen Photographen. 1875. S. 102).

73) Ueber die erste Einführung von Brom im Jahre 1840. s. Bd. II, S. 69, Note 25. — Die Frage nach der ersten Anwendung von Bromsalzen im Collodion wurde 1860 zu einer brennenden, als Tomlinson, welcher das von Cutting und Turner im Juli 1854 in den Vereinigten Staaten von Nordamerika für die Anwendung von Bromsalzen im Collodion erworbene Patent gekauft hatten, für die Erlaubniss hierzu jährlich nicht weniger als 50 bis 200 Dollars von jedem Photographen verlangte und seinen Plan mit der Unterstützung der Gerichte durchzuführen suchte. Da Cutting beanspruchte seine Erfindung im Frühjahre 1852 gemacht zu haben, so war es von Wichtigkeit zu beweisen, dass schon vor 1852 Bromsalze im photographischen Collodion angewendet wurden (Phot. Archiv. 1860. S. 189; 1866. S. 337 und 396). Es gelang den Nachweis zu liefern. In der 2. Aufl. der „Chimie photographique par Barreswil et Davanne 1851“ wird gesagt: „Manche Photographen setzen ihrem Collodion ein lösliches Bromsalz (Bromcadmium, -ammonium oder -kalium) zu .... das Bromsilber gibt das Grün besser wieder ... Man nimmt gewöhnlich auf 4 Theile Jodsalz 1 Theil Bromsalz ...“

74) S. Anmerk. Nr. 73.

75) Heish, Elements of phot. 1863.

sonders H. W. Vogel[76]) durchführten. Vogel erklärt für Halbtonbilder 1 Aeq. Brom auf 5 Aeq. Jod am besten; mehr Jod gibt sehr intensive Lichter, viel Brom arbeitet dünner, ja kann sogar einen weisslichen Schleier (sog. „Bromschleier") geben. Dieses Verhältniss hat sich für Porträt-Collodion bewährt; für Landschaften zieht Remelé das Verhältniss von 1 Theil Bromsalz zu 2 bis 3 Theilen Jodsalz vor[77]).

Obwohl Jodchlor-Collodion für Halbschatten empfindlicher ist, als Jodcollodion, so steht es doch hinter dem Jodbrom-Collodion zurück; es wurde öfters versucht[78]), hat sich aber nicht eingebürgert, ausser für Karten-Reproductionen, wozu es im Militärgeographischen Institut in Wien noch benutzt wird[79]).

Fluorsalze wurden in der irrigen Voraussetzung dem Collodion zugesetzt, dass Fluornatrium und Silbernitrat Fluorsilber bilden, was nicht der Fall ist[80]); man glaubte in den Fluorsalzen einen Beschleuniger gefunden zu haben[81]), jedoch scheint dies bloss der meistens vorhandenen alkalischen Reaction der unreinen Fluoride zuzuschreiben zu sein.

Cyansilber ist ohne Nutzen, desgleichen Lösungen von Bromsilber in Cyankalium[82]). Andere Silbersalze s. Bd. II, S. 32 und 33.

E. Ueber die Quantität der Jod-Bromsalze im Negativ-Collodion.

Mit der Quantität der Jod-Bromsalze im Negativ-Collodion steigt bis zu einer gewissen Grenze (nämlich $1^1/_2$ bis 2,2 Proc. der Salze) die Empfindlichkeit. Darüber hinaus arbeitet das Negativ-Collodion (mit $1^1/_2$ bis 2 Procent Pyroxylin) nicht empfindlicher sondern intensiver aber unempfindlicher. Im Allgemeinen verträgt Collodion mit $1^1/_2$ Procent Pyroxylin 2 Proc. Ammonium-Cadmium-Doppelsalz und 2,2 Procent Cadmiumsalze (Eder und Tóth[83]); dickes und pyroxylinreiches Collodion jedoch mehr (H. W. Vogel, Zettnow[84]). Salzarme Collodien geben zartere, dünnere Bilder.

F. Die Selbstzersetzung von jodirtem Negativ-Collodion und die Restauration desselben.

Das jodirte Collodion ändert sich je nach der Natur der angewendeten Salze binnen einigen Wochen bis mehreren Monaten. Die farblose Flüssigkeit wird gelb und allmählig roth; die damit präparirten Platten sind weniger empfindlich und arbeiten härter, contrastreicher.

76) Phot. Corresp. 1873. S. 13; Phot. Mitth. Bd. 9, S. 239. H. W. Vogel's Lehrbuch der Photographie.

77) Remelé's Handb. d. Landschaftsphot. 1869. S. 50.

78) Heish (ibid. 1863. S. 216) und Van der Beck (Phot. Archiv. 1864. S. 393) benutzten für Kupferstich-Reproduction Jodammonium mit $^1/_{10}$ Chlorcalcium; Newton nahm Chlor-, Brom- und Jodcadmium (Phot. Mitth. 1875. S. 227).

79) 1,6 g $CaCl_2$, 7,8 g CdJ_2 und 4,7 g NH_4J werden in 100 cc Alkohol gelöst und zu Collodion (aus 15,6 g Pyroxylin, 500 cc Aether und 400 cc Alkohol) gegeben. Entwickler s. unten (Volkmer's Technik der Reproduction. 1880, aus Mittheil. über Gegenstände des Artillerie-Wesens).

80) G. Wolfram zeigte, dass beide unverändert neben einander bestehen (Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 32).

81) Bingham, Blanquart, Hunt u. A. (vergl. Martin's Handb. d. Phot. 1857; Schnauss, Phot. Nachschlagebuch).

82) In den fünfziger Jahren öfters empfohlen z. B. Laborde (Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 20).

83) Phot. Corresp. 1876. S. 98.

84) H. W. Vogel's Lehrb. d. Phot. 3. Aufl. 1878. S. 131.

Frisches Negativ-Collodion, welches durch Jodzusatz roth gefärbt wurde, wirkt nicht identisch wie altes, welches freiwillig roth geworden ist. In letzterem sind nämlich ausser freiem Jod noch Zersetzungsproducte des Pyroxylins organischer Natur vorhanden, welche das Silberbild mehr schwärzlich färben und intensivere Negative verursachen[85]). Die Veränderungen im alten Jodsalz-Collodion sind complicirt und untenstehende Note hebt das Wichtigste hervor[86]).

Altes, roth und sauer gewordenes Jodbrom-Collodion, welches hart und unempfindlich arbeitet, wird restaurirt durch Mischen mit ganz frischem Jodbrom-Collodion, Cyankalium[87]), Ammoniak[88]), Natriumcarbonat[89]), Natriumbicarbonat[90]), Cocosnussseife[91]), Jodcadmium-Ammoniak[92]), Morphin[93]). Am besten aber ausser Cyankalium wirkt die Behandlung mit Cadmium-[94]) oder Zinkblech, weniger gut Silberfolien[95]), noch weniger Quecksilber[96]) und Calomel[97]). Durch alle diese Mittel kann restaurirtes altes Collodion frisches Collodion nicht erreichen.

Alkalien, wie Ammoniak[98]), Aetzkali[99]), Aetzkalk[100]) wirken entgegengesetzt den Säuren als „Beschleuniger"; sie bewirken das rasche Entwickeln des Bildes, aber meistens Schleier. Sie wurden meistens zu altem roth und sauer gewordenen Collodion gegeben[101]).

85) Diese Erscheinung beobachtet schon Hardwich 1850 (Kreutzer's Jahrber. 1856. S. 172. Journ. Phot. Soc. London. 1856. S. 201).

86) Jodsalzhaltiges Collodion wird mit der Zeit unter Jodausscheidung roth: 1) Wenn das Pyroxylin oder der Aether sauer waren. 2) Wenn das Collodion, namentlich in halbvollen Flaschen, im Lichte steht und der Aether „ozonisirt". 3) Die Hauptursache ist die Wechselwirkung von Jodkalium etc. mit Pyroxylin, wobei das letztere Salpetersäure abgibt und Kaliumnitrat, Jod, ein stickstoffärmeres Pyroxylin (z. B. wie Verfasser fand, den Stickstoffgehalt um 1 bis 2 Procent vermindert) erzeugt, welches dünnflüssiger ist und mürbere Schichten gibt, wobei als Nebenproduct humusartige in Wasser lösliche organische Substanzen entstehen, welche ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung reduciren und denen ähnlich sind, welche beim Digeriren von Pyroxylin mit Aetzkali entstehen.

87) Zusatz von ein wenig gepulvertem Cyankalium und Schütteln bis zur Entfärbung (Halleur, Kunst d. Phot. 1853. Lindner, Phot. Mitth. 1870. Bd. 7, S. 29 u. A.).

88) Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 5. 38 u. 40.

89) Spiller (Phot. Archiv. 1864. S. 61). Mariot, Wilde u. A. Zusatz einiger Tropfen Lösung oder des Pulvers.

90) Liesegang (Phot. Archiv. 1864. S. 97). Celis (Phot. Mitth. Bd. 7, S. 29). Die Wirkung ist erst nach 2 bis 8 Tagen sichtlich. Cadmiumblech wirkt rascher (Carey Lea, Phot. Archiv. 1865. S. 335).

91) Weyner, Phot. Mitth. Bd. 3, S. 244.

92) Dargestellt aus CdJ_2 und NH_3 (Sentek, Phot. Archiv. 1865. S. 148).

93) Cocco empfahl ein Gemisch von Morphin, Cadmiumcarbonat und Ameisensäure! (Phot. Archiv. 1867. S. 19).

94) Empfohlen von Lyte (Horn's Phot. Journ. 1855. S. 6), später von Gaudin, Hardwich, H. W. Vogel u. A. Man legt Cadmiumblech so lange in das rothe Collodion, bis es entfärbt ist.

95) Gleichfalls von Lyte empfohlen; s. vorige Note.

96) Von Crookes 1855 vorgeschlagen (Polytechn. Centralbl. 1855. S. 174. Cosmos. Bd. 5, S. 347).

97) Hardwich (Manual d. phot. Chemie 1863).

98) Clemens (Phot. Archiv. 1867. S. 335, aus Philadelphia Phot.).

99) Einige Tropfen pro 100 cc (Legray 1852, Laborde, Horn's Journ. 1854. Bd. 2, S. 55), Belloc, Montizon u. A.

100) Phot. Archiv. 1860. S. 166. Piard, ibid. 1864. S. 84.

101) Le Grice, Vicker (Phot. Archiv. 1860. S. 26, 60 und 83).

G. Practische Vorschriften zur Darstellung von jodirtem Negativ-Collodion.

Das Rohcollodion wird meistens derartig jodirt („gesalzen"), dass man zum klaren Rohcollodion eine filtrirte alkoholische Lösung der Jodbromsalze gibt; auf diese Weise erhält man rascher ein geklärtes Collodion, als wenn man alle Bestandtheile in festem Zustande zugleich auflöst und dann erst abstehen lässt.

Der zur Auflösung der Jodsalze verwendete Alkohol ist gewöhnlich höchst rectificirter Weingeist von 90 bis 94 Procent (d = 0,811 bis 0,825).

1) Jodirungsflüssigkeit.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Alkohol	175 cc	120 cc	240 cc	90 cc	225 cc	780 cc
Jodcadmium	7 g	2 g	7,5 g	5 g	1,55 g	6,6 g
Jodammonium . . .	3,2 g	3 g	0,7 g	—	1,55 g	16 g
Jodkalium	—	—	3,7 g	—	—	16 g
Bromcadmium, kryst.	—	—	3,7 g	1 g	1 g	16 g
Bromammonium . .	1,2 g	1,3 g	—	—	1 g	—

I. Eder's Doppelsalz-Collodion für Porträte enthält die Ammonium- und Cadmiumsalze in Form von Doppelsalzen[102]). — II. und III. Kleffel's Porträt-Collodion[103]). — IV. Sehr haltbares Cadmium-Collodion Vogel's[104]). — V. Heighway's Porträt-Collodion[105]). — VI. Löscher und Petsch, Porträt-Collodion[106]).

2) Rohcollodion.

2 g Pyroxylin werden gelöst in 50 cc Alkohol (absolut oder von 94 Proc.) und 50 cc Aether. Näheres s. S. 124.

Man mischt 3 Vol. Rohcollodion mit 1 Vol. Jodirungsflüssigkeit, schüttelt gut und lässt 1 bis 3 Tage stehen bevor man es verwendet.

Für Reproductionen von Karten, Kupferstichen etc. löst man im k. k. Militärgeographischen Institute in Wien[107]) $15^1/_2$ g Pyroxylin, 500 cc Aether, 400 cc Alkohol absol.; 1,6 g Chlorcalcium, 7,8 g Jodcadmium, 4,7 g Jodammonium werden in 100 cc Alkohol absol. abgerieben, filtrirt und dann dem geklärten Collodion zusetzt.

Das Collodion ist je nach der Zusammensetzung der Jodirungssalze verschieden lange haltbar (s. S. 134), z. B. das Collodion mit Cadmiumsalzen allein über's Jahr, die anderen Collodien 6 bis 10 Monate, je nach der Temperatur; am besten hält es sich in ganz vollen, wohlverschlossenen Flaschen im Kühlen und Dunklen. Es wurde auch versucht (besonders von Monckhoven), die Jodirungsflüssigkeit und das Rohcollodion separat in den Handel zu bringen, weil sich in dieser Weise beide viel länger unzersetzt halten.

Ueber die Eigenschaften von alten Collodion s. S. 140.

102) Phot. Corresp. 1876. Vogel's Lehrb. d. Phot. 1878. S. 282.
103) Kleffel's Handbuch d. pract. Phot. 1880. S. 161.
104) Vogel's Lehrb. der Phot. 1878.
105) Heighway, Practische Porträt-Phot. Deutsch. 1877. S. 34.
106) Phot. Corresp. 1867. S. 76. Vogel's Lehrb. d. Phot. 1878. S, 283.
107) Volkmer, Die Technik der Reproductionen (Mitth. für Artillerie und Genie-Wesen. 1880).

II. Das Collodioniren der Glasplatten.

A. Vorbereitung der Glasplatten.

Die Glasplatten, welche für das nasse Collodion-Verfahren benützt werden, müssen auf's Beste gereinigt und polirt werden.

Das Poliren muss in der — S. 528 im I. Theil dieses Werkes — angegebenen Weise so vollkommen ausgeführt werden, dass die Platten den Hauch gleichmässig annehmen, sonst treten Putzstreifen im Bilde hervor — viel leichter als im Emulsions-Verfahren.

Um aber 1) das Entstehen von Putzstreifen etc. bei mangelhaft geputzten Platten zu vermeiden und 2) das bessere Anhaften des Collodionhäutchens am Glase zu bewirken, welches mitunter beim langen Entwickeln und Verstärken herunterschwimmt, wendet man oft eine Vorpräparation der Platten an.

Hierher gehört:

1) Das Bestreichen der Ränder der geputzten Platte mit Kautschuk-Lösung, um das Herunterschwimmen der Schicht zu verhindern.

2) Besser wirkt das Uebergiessen der Platte mit Kautschuk- oder Guttapercha-Lösung[108]) und Abtropfen. Die Kautschukschicht verträgt das Abstauben.

3) Ueberziehen mit Eiweisslösung wird von den practischen Photographen meistens vorgezogen, weil die Ausdünstung des Benzins lästig fällt.

Auf die grossen Vorzüge des Albuminirens der Glasplatten für den nassen Negativcollodion-Process machte nachdrücklich schon Gaudin 1861 als einer der Ersten aufmerksam und wies darauf hin, dass äusserst dünne Albuminschichten genügen, um das feste Anhaften der Collodionschicht dauernd zu vermitteln. Er rieb die Platte mittelst eines Bäuschchens mit etwas unverdünntem Hühnereiweiss ein[109]).

Um das Albumin dünnflüssig zu machen, setzt man auf das Weisse von 1 Ei nebst viel Wasser Ammoniak oder ebensoviel Eisessig zu[110]). Das Eiweiss wird zu Schaum geschlagen und filtrirt, wie im 2. Theil dieses Werkes S. 98 beschrieben ist. Zusatz von etwas Jodammonium ($^1/_{10}$ vom Gewicht des Eiweiss) zur Eiweisslösung erhöht die Kraft und Empfindlichkeit der Schicht, welche Beobachtung wohl zuerst Law 1854 machte.

Die gewaschenen Glasplatten werden noch nass damit übergossen; die erste Portion lässt man ablaufen, giesst frische Eiweiss-Lösung auf[111]) und

108) Darstellung der Kautschuk- oder Guttapercha-Lösung nach H. W. Vogel (Lehrbuch d. Phot. 1878. S. 294): 1 g nicht vulkanisirter Kautschuk (oder ebenso viel Guttapercha) werden in 20 g Chloroform gelöst (Dauer 12 Stunden). Die Lösung wird mit 1000 bis 1500 cc leichtem Benzin verdünnt und filtrirt.

109) La Lumière. 1861. S. 19 u. 21.

110) Vogel schüttelt das Weisse von einem Ei mit 16 g Ammoniak und 5 Tropfen Carbolsäure mit reinen Glassplittern $^1/_4$ Stunde lang in einer Flasche. Die concentrirte Lösung hält sich 3 Monate. Kurz vor der Anwendung filtrirt man, verdünnt sie mit 20 Vol. Wasser uud filtrirt wieder (Lehrbuch d. Phot. 1878. S. 294). — Heighway löst das Weisse von einem Ei in 600 cc Wasser, schüttelt mit Glasscherben in einer Flasche, filtrirt durch einen Schwamm oder Wolle. Die Lösung soll klar sein; ist sie es nicht (in Folge alter Eier), so setzt er einige Tropfen Ammoniak zu (Porträtphotographie. Deutsche Ausgabe 1877. S. 10). — Albuminlösung entspricht ihrem Zweck, selbst wenn man 1 cc flüssiges Hühnereiweiss mit 50 bis 100 cc Wasser verdünnt (Abney, Phot. Archiv. 1872. S. 95).

111) Bequem ist das Arbeiten in einer Schale mit ebenem Boden. Diese muss nur soviel Albuminlösung enthalten, dass die Glasplatte, wenn man sie hineinlegt, nicht davon überdeckt wird. Man senkt die Platte mittelst eines Hakens so

stellt vertikal auf einen Trockenständer oder auf Fliesspapier (s. 1. Theil dieses Werkes S. 529 und 532); getrocknet halten sie sich monatelang. Man braucht per $^1/_{10}$ Quadratmeter 25 cc. Eiweisslösung (Vogel). Man achte darauf, die beeiweisste Seite zu erkennen[112]).

Statt des Eiweisses kann auch eine Lösung von 1 Th. Gelatine in 1000 Th. Wasser oder ähnliche Lösungen[113]) dienen. Weil Gelatine jedoch das Silberbad leichter verdirbt als Eiweiss, so zieht Vogel, Doyle[114]) u. A. das Letztere vor. Um die Gelatine gänzlich unlöslich zu machen, wurde eine verdünnte Chromalaun-Gelatine-Lösung als Unterguss, besonders für Collodion-Trockenplatten mit alkalischer Entwickelung empfohlen[115]), ebenso auch Caseïn-Lösung[116]).

Man hüte sich bei Anwendung beider Körper aber vor Benetzung der Rückseite der Platte (vergl. Note 112 S. 144), damit das Negativ-Silberbad nicht verdorben wird[117]).

B. Das Aufgiessen des Negativ-Collodions auf die Glasplatten.

Vor dem Aufgiessen des Negativ-Collodions werden die Glasplatten mittelst eines breiten Pinsels gut abgestaubt (s. Theil I dieses Werkes S. 531) und der Rand der Collodionflasche gesäubert.

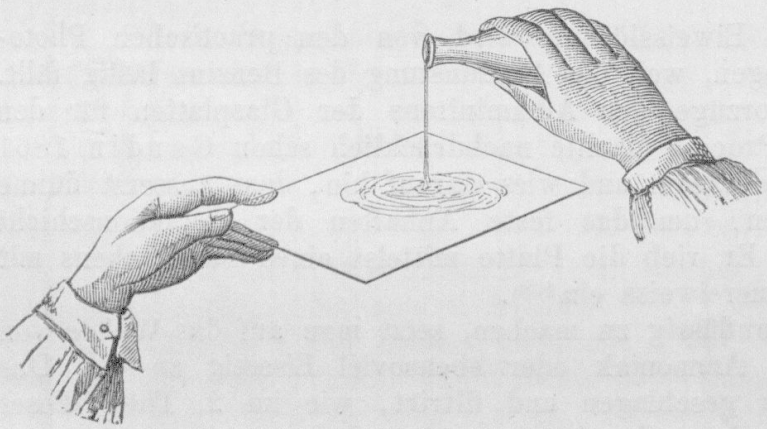

Fig. 81. Aufgiessen des Negativ-Collodions.

Man hält die Glasplatte — falls man keinen Plattenhalter benützt (s. Theil I) mit dem Daumen und Zeigefinger der linken Hand in horizontaler Lage und giesst reichlich so viel Collodion als nöthig erscheint, die ganze Platte zu bedecken, auf die Mitte derselben (s. Fig. 81). Durch leichtes Neigen auf die Lösung, dass die eine Fläche völlig berührt wird, zieht heraus und lehnt zum Trocknen an die Wand (Swan, Phot. Archiv. 1873. S. 82).

112) Der Hauch bleibt auf der Glasseite leicht haften, die Albuminschicht schillert dagegen nur in Regenbogenfarben (H. W. Vogel). — Man kann auch auf die Rückseite nur ein Stückchen Papier kleben.

113) Z. B. 1 Th. Gelatine gelöst in 30 Th. warmem Wasser und 40 Th. Eisessig, worauf man 210 Th. Wasser, dann 240 Th. Alkohol zusetzt; ist jahrelang haltbar und dient für nasse und trockene Collodion-Platten (Beasley, Phot. Archiv. 1877. S. 82).

114) Phot. News. 1879. S. 33.

115) Cooper löst 4 g Gelatine in 250 cc heissem Wasser, fügt 8 cc Chromalaunlösung (1 : 50) hinzu und filtrirt. Durch einige Tropfen Carbolsäure wird die Haltbarkeit auf einige Monate verlängert. Vor der Verwendung werden die polirten Platten mit heissem Wasser, dann zweimal mit dieser Lösung übergossen und getrocknet (Cooper, Phot. News. 1879. S. 273). Die Lösung ist noch nach bedeutendem Verdünnen wirksam (Verf.).

116) Man verdünnt 10 Th. Milch mit 5 Th. Wasser, coagulirt das Caseïn durch einige Tropfen Eisessig, lässt absetzen und behandelt den auf einem Leinwandfilter gesammelten und ausgepressten Rückstand mit Alkohol und Aether, um ihn zu entfetten. Der Rückstand wird in 5 Th. Ammoniak und 3 Wasser gelöst. Vor dem Gebrauch verdünnt man mit dem drei- bis vierfachen Vol. Wasser (Luke, Phot. Archiv. 1873. S. 142. Phot. Corresp. 1873. S. 127).

117) Bei Collodion-Emulsion fällt diese Gefahr weg.

lässt man dasselbe in alle vier Ecken fliessen, hebt dann die Platte langsam nahezu senkrecht in die Höhe und lässt die überschüssige Flüssigkeit in eine eigens dazu bestimmte Flasche abfliessen (Fig. 82). Dabei dreht man fortwährend die Platte in der Ebene der Platte, um Streifen in der Ablaufrichtung zu vermeiden.

Zum Giessen des Collodions bedient man sich häufig eigener Giessflaschen (Fig. 83). Der Einsatz *A* lässt sich herausnehmen, wenn das Gefäss gefüllt werden soll. Der Deckel *B* ist auf dem Halse des Gefässes dicht eingeschliffen, so dass sich an dem Ausguss bei *A* kein trockenes Häutchen ansetzen kann. Die Oeffnung *C* dient zum Herauslassen der Luft während des Ausgiessens und verhindert die Bildung von Luftblasen[118]).

Bei den Collodion-Giess- und Absteh-Flaschen neuerer Construction (Fig. 84) passt die Flasche *A* an der eingeschliffenen Stelle *B* luftdicht in das Gefäss *C*. In *C* sammeln sich die beim Rückgiessen des Collodions aufgefangenen Staubtheile etc., so dass man in *A* immer abgestandenes Collodion hat.

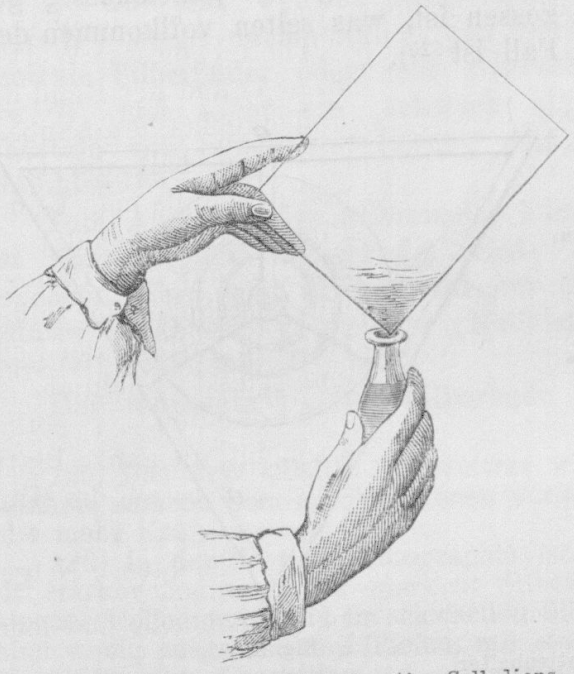

Fig. 82. Abgiessen des Negativ-Collodions.

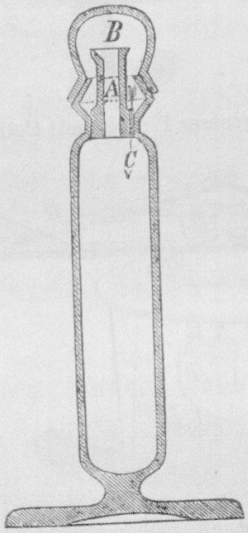

Fig. 83.

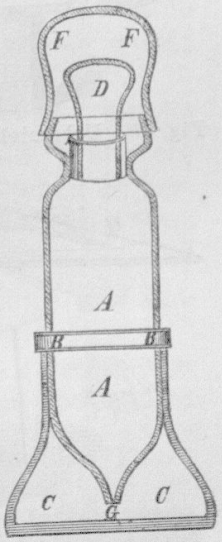

Fig. 84.

Collodion-Giessflaschen.

Das abgeflossene Collodion wird in einer separaten Flasche gesammelt, durch Filtration oder Abstehen (s. S. 129) von Staub befreit und wieder verwendet.

Grosse Platten sind schwieriger zu giessen. Man unterstützt sie in der Mitte durch eine Flasche mit rundem Kork oder durch eine andere Unterlage.

Fig. 85 zeigt die im k. k. Militärgeographischen Institute in Wien gebräuchliche Manier grosse Platten mit Collodion zu überziehen, beziehungsweise sie zu entwickeln.

Fig. 86 und 87 zeigt einen complicirteren Plattenhalter von Wales[119]). Derselbe besteht aus einem Holzring *A* auf drei Füssen, worin sich ein

118) Liesegang's Handb. d. Phot. 1864. S. 39.

119) Journ. London. Soc. 1857. Bd. 4, S. 9. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1857. S. 416.

kleinerer Ring *B* um die Zapfen *CC* bewegt, welche in den Ring *A* eingelassen sind. Innerhalb desselben befindet sich noch ein anderer schmälerer Ring *D*, welcher mit dem Mitteltheile *E* aus einem Stücke besteht und sich um die Zapfen *FF* dreht, welche in den mittleren Ring *B* mit einer auf *CC* senkrechten Richtung eingelassen sind. Dies gestattet dem Mittelstücke eine allseitige Bewegung. Dasselbe ist mit einem Tische *G* bedeckt zum Tragen der Platte; unten ist eine Bleikugel *H* befestigt. Das Ganze stellt sich von selbst horizontal und gestattet leicht jede Neigung.

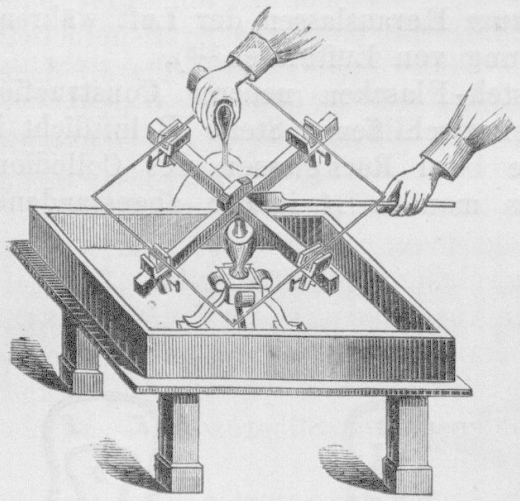

Fig. 85. Ueberziehen grosser Platten mit Collodion.

Man beachte beim Collodioniren: 1) Dass kein Collodion auf die Rückseite fliesst, damit sich nicht auf der anderen Seite durch ungleiches Trocknen Flecken bilden; 2) dass das Collodion nicht den Finger berühre, sonst entstehen mitunter Fettstreifen; 3) dass die Schicht möglichst gleichmässig gegossen ist, was selten vollkommen der Fall ist [120]).

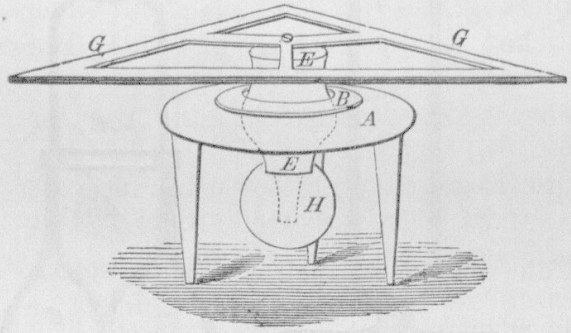

Fig. 86.

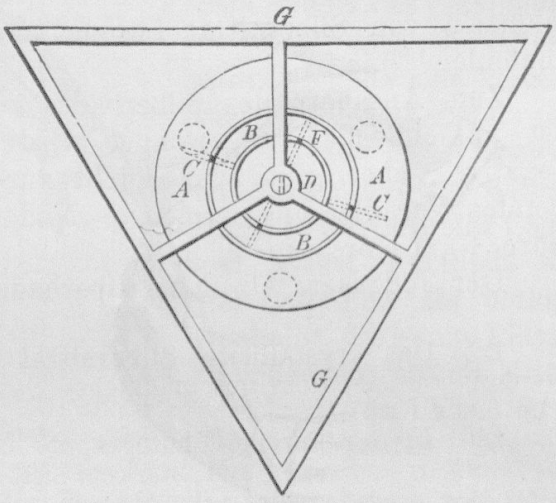

Fig. 87.

Wales' Plattenhalter.

Der Vollständigkeit halber sei der Vorschlag erwähnt, die Glasplatte auf der Vorder- und Rückseite zu collodioniren: Kirk's „Brillant-Photographie“ [121]), Hommel's „Photoplastographie“ [122]), ohne dass Andere darin einen merklichen Vortheil fanden [123]).

Der Verbrauch an Collodion ist schwankend. Je dickflüssiger das Collodion ist, desto mehr ist davon nöthig, um eine Platte zu überziehen. Für eine Platte von 13 × 20 cm sind ungefähr 2 g von $1^1/_2$ procentigen Collodion erforderlich [124]).

120) Die Ablaufseite ist gewöhnlich stärker, bildet dann mehr Jodsilber und ist empfindlicher. — Es kommt dabei unendlich viel auf die richtige Dickflüssigkeit des Collodions, den Aether- und Pyroxylingehalt an.

121) Phot. Corresp. 1874. S. 6, aus Phot. News.

122) Phot. Mitth. 1876. Bd. 13, S. 54.

123) Roloff, Phot. Mitth. Bd. 13, S. 55.

124) Kleffel, Handb. d. Phot. 1880. S. 203.

III. Das Sensibilisiren im Silberbad.

Das Silberbad besteht aus einer 5 bis 12 procentigen Lösung von Silbernitrat in Wasser, welche mit Jodsilber nahezu gesättigt und neutral oder schwach sauer ist.

Eine gute Vorschrift ist:

100 g krystallisirtes[125]) Silbernitrat,
1000 cc destillirtes Wasser,
25 cc einer Jodkalium-Lösung 1 : 100,
1—2 Tropfen conc. Salpetersäure.

Betreffs der Concentration der Silberlösung ist zu bemerken, dass in silberarmen Bädern die Platten sich langsam silbern und die Silberbäder sich bald erschöpfen, so dass neuerdings festes Silbernitrat zugesetzt werden muss[126]). Am besten sind 8 bis 10 procentige Silberbäder[127]).

Die Salpetersäure im Silberbade hält die Negative klar und macht sie zart. Collodion mit viel Bromsalzen verträgt mehr Salpetersäure als solches mit viel Jodsalz, welches dann leicht zu glasige Schatten gibt. Zu viel Säure[128]) macht unempfindlich und bewirkt Abschwimmen der Collodionhaut. Neutrale Silberbäder oder sehr schwach saure geben sehr intensive Negative[129]), und sogar ein „schwach alkalisches Bad" — hergestellt durch Schütteln von Silbernitrat-Lösung und kohlensaurem Silberoxyd — wurde empfohlen[130]).

Zum Ansäuern des Silberbades können ausser der Salpetersäure, welche fast ausschlieslich angewendet wird, dienen: Essigsäure (gibt kräftigere Negative, aber gibt auch leicht zur Bildung des schwer löslichen Silberacetates Veranlassung, welches „Nadelstiche" in der Schicht bewirkt), Borsäure[131]), Chlorsäure[132]) u. A.

Der Jodzusatz[133]) zum Silberbade bezweckt dessen Sättigung mit Jod-

125) Das krystallisirte Silbernitrat wird wegen der grösseren Garantie der Reinheit zumeist dem geschmolzenen vorgezogen; Manche behaupten das letztere gebe mehr Kraft.

126) In der Porträt-Photographie ist die reichste Nuancirung in den Tinten mit starker Jodirung und starkem Silberbade zu erreichen. Ein reichlich gesalzenes Collodion würde in schwachen Silberbädern wohl kräftige Lichter, etwa dabei wenig ausgearbeitete Tiefen, mit einem Worte zu harte Bilder liefern, selbst bei verlängerter Exposition.

Ein dünnes und schwach gesalzenes Collodion verträgt ein starkes Silberbad nicht gut, gibt jedoch in schwachen gut ausgearbeitete, feine, niemals aber brillante Bilder.

127) Le Gray empfahl schon in seinem ersten Werke 1852 ein 8 procentiges Silberbad. Aus übel angebrachter Sparsamkeit verdünnte man die Bäder. Bei hoher Temperatur sind schwache Bäder eher zulässig als bei niedriger.

128) Ein übermässig saures Bad wendete Black an: 1 Theil Salpetersäure auf 64 Th. Silberbad!! (Phot. Mitth. 1870. Bd. 7, S. 4, aus Philadelphia Phot.)

129) Monckhoven, Traité de Phot. 1880. S. 167.

130) Elliot 1874 (Yearbook for 1875).

131) Fleury-Hermagis, Bull. Soc. franç. 1875. Phot. Archiv. 1875. S. 83.

132) Gaudin, La Lumière. 1861. S. 68.

133) Derselbe war schon in der Mitte der fünfziger Jahre üblich.

134) Eine 10 proc. Silbernitrat-Lösung löst reichlich Jodsilber, dagegen Brom- oder Chlorsilber äusserst wenig. Dabei bildet sich $AgNO_3 . AgJ$ oder $2AgNO_3 . AgJ$, welche in weissen sich am Licht schwärzenden Krystallen krystallisiren; Wasser trübt die Lösung, indem sie dieselbe in Jodsilber und Silbernitrat spaltet (Schnauss, Jahrber. f. Chemie. 1855. S. 419. Stürenburg, Jahrber. f. Chemie. 1870. S. 377. Die weitere Literatur s. Gmelin's Handb. d. Chemie. 1875. Bd. 3, S. 959). — Es lösen 100 Th. einer bei 11° C. gesättigten Silbernitrat-Lösung 12,3 Th. Jodsilber

silber; reine Silberlösung würde das in der Schicht gebildete Jodsilber auflösen, indem sich ein Doppelsalz bildet[134]), „die Platte wird angefressen".

Das Sättigen mit Jodsilber wird entweder durch Zusatz von jodirtem Collodion[135]), Jodtinktur, Jodkalium etc. vorgenommen, oder man lässt eine mit Jodcollodion überzogene Platte über Nacht im neuen Bade liegen.

Dadurch, dass im Sommer aus den warmen Bädern Jodsilber sich ausscheidet, können in solchen Bädern die Platten nadelstichartig durchlöchert werden, welcher Fehler beim Abkühlen sofort verschwindet[136]). Fig. 88 zeigt ein Bild (Transparent-Positiv), welches solche transparente Jodsilberpunkte aufweist. Derartige Bäder können auch durch Abscheidung des Jodsilbers verbessert werden[137]).

Ausser Silbernitrat wurden noch folgende Silbersalze versucht, welche brauchbare Bilder (ohne besonderen Vortheil) gaben: Chlorsaures Silberoxyd[138]), Fluorsilber[139]), überchlorsaures Silberoxyd[140]), milchsaures Silberoxyd[141]), Silberoxyd gelöst in Ammoniumnitrat[142]), essigsaures Silberoxyd[143]) u. A.

Fig. 88. Nadelstiche in Folge Jodsilber-Ausscheidung.

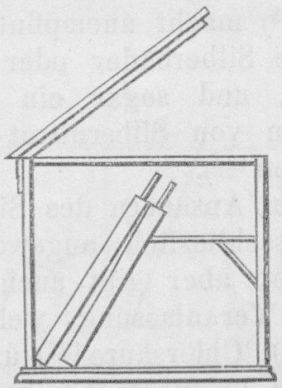

Fig. 89. Cuvetten in einem Kühlkasten.

(Schnauss). 100 cc einer Silberlösung 1 : 10 lösen bei 16° C. 0,053 g Jodsilber, eine Silberlösung 1 : 8 löst 0,077 g Jodsilber. Alkohol, Essigsäure, besonders Salpetersäure befördert die Löslichkeit des Jodsilbers. Dasselbe ist in kalter Silberlösung leichter löslich als in warmer und deshalb trübt sich eine solche Silberlösung beim Erwärmen und klärt sich beim Abkühlen. (H. W. Vogel, Phot. Mitth. 1864. Nr. 1 und Nr. 3.) — Disdéri hatte schon früher beobachtet, dass gebrauchte Silberbäder sich im Sommer trüben und empfahl das Kühlhalten derselben (Disdéri, Die Kunst des Photographen. Deutsche Ausgabe. 1864).

135) Vielleicht zuerst von Bertsch im November 1852 empfohlen (Bertsch, Photographie sur verre. 1852).

136) S. Note 134. — Man stellt die Silberbad-Cuvette in kaltes Wasser, Eis etc., z. B.: in einen verschliessbaren Zinkkasten (Fig. 89).

137) Das Jodsilber scheidet sich grösstentheils aus, wenn man das Silberbad mit dem 2 bis 3fachen Vol. Wasser verdünnt. Man filtrirt, dampft auf das ursprüngliche Vol. wieder ein oder setzt krystallisirtes Silber (10 Procent vom zugesetzten Wasserquantum) zu.

138) Gaudin, La Lumière. 1853. S. 181. Wolfram, Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 29.

139) Gaudin, La Lumière. 1861. S. 21. Wolfram a. a. O.

140) Wolfram a. a. O.

141) Gaudin, La Lumière. 1863. S. 69.

142) Liesegang, Phot. Archiv. 1864. S. 457.

143) Ist wegen seiner Schwerlöslichkeit — 1 Th. löst sich in 100 Th. Wasser — nicht allein zu verwenden, jedoch gibt es als Zusatz zum salpetersauren Silberoxyd grosse Intensität und etwas mehr Empfindlichkeit, aber häufig Flecken. (Vergl. Hardwich, Manual 1864. S. 167; ferner seine Verwendung bei Boivin's Trockenprocess, Phot. Corresp. 1875. S. 39.)

Salpetrigsaures Silberoxyd (Silbernitrit), welches durch Schmelzen von Silbernitrat bei zu grosser Hitze oder bei Gegenwart von organischen Substanzen entsteht[144]), wirkt schädlich, indem es einen nicht abwischbaren Schleier gibt[145]). Zusatz von Salpetersäure behebt diesen Schleier immer.

Oft wurde zum Silberbade salpetersaurer Baryt zugesetzt, welcher in der That die Empfindlichkeit etwas vermehrt und reine kräftige Platten liefert[146]). Kleine Mengen von salpetersaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Quecksilberoxyd vermindern die Intensität des Bildes. — Zusatz von Gallussäure vermehrt sehr die Kraft[147]), aber bringt Gefahr der Verschleierung. Salpetersaures Uranoxyd wurde von Wortley als Beschleuniger empfohlen[148]), während es Andere nutzlos fanden[149]).

Zusatz von Substanzen, welche das Eintrocknen verhindern, s. weiter unten (bei Exposition).

Die Platte darf nicht eher in's Silberbad getaucht werden, als bis sie gänzlich zu tropfen aufgehört hat; ist der zuletzt ablaufende Tropfen erstarrt, oder „der untere Rand an der Ablaufsecke gerade so fest geworden, dass

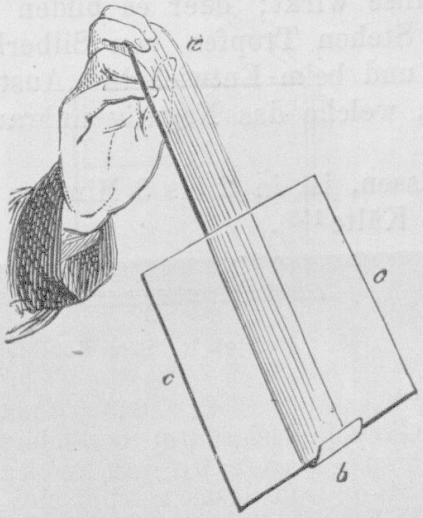

Fig. 90. Silberbadhaken aus Glas.

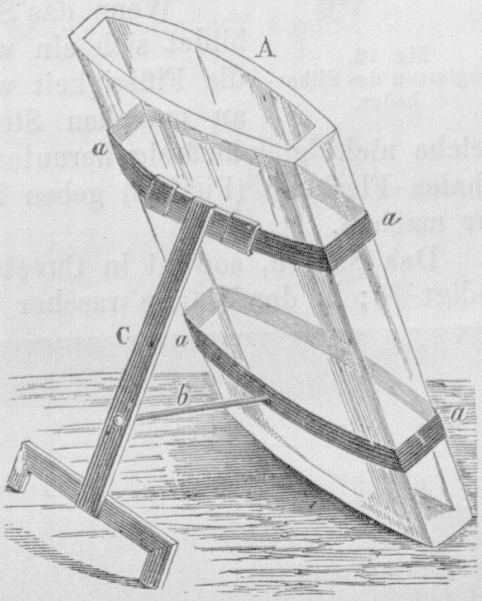

Fig. 91. Cuvette aus gegossenem Glase.

er beim Wischen mit dem Finger in Lappen reisst" (Vogel), so ist der Moment gekommen, wo die Platte sofort in's Silberbad getaucht werden muss[150]).

144) Gatehouse, Phot. News. 1875. S. 423.

145) Schon von Sutton angegeben (dessen Dictionary of Photography. 1858; deutsch von Schnauss. 1864. S. 328). Der Schleier tritt schon bei einem Gehalt des Silberbades von 0,05 bis 0,02 Procent Nitrit auf und zwar um so stärker, je länger man silbert (Belitski, Phot. Mitth. 1880. Bd. 17, S. 222).

146) Scheint zuerst von H. W. Vogel empfohlen zu sein (Phot. News. 23. März 1865; Phot. News. 1877. S. 230). — Man setzt auf 100 Th. gewöhnliches Silberbad 2 Th. salpetersauren Baryt zu (Henderson, Phot. News. 1873. S. 290; auch Phot. Archiv. 1873. S. 127; s. auch Waldeck, welcher diesen Zusatz empfiehlt, Phot. News. 1879. S. 16).

147) Berry (Chevallier's Handb. d. Phot. 1857. S. 19. Cosmos. Bd. 5, S. 459).

148) 2 Proc. zum Silberbad (Phot. News. 1875. S. 246).

149) Werge (Phot. News. 1875. S. 261).

150) Taucht man zu früh ein, so wird die Haut mürbe und zerreisst. Lässt man die Schicht zu trocken werden, so bildet sich (namentlich an den oberen Partien) kein oder ungenügend Jodsilber, sog. Trockenrand.

Die mit jodirtem Collodion überzogene Platte wird in eine starke Silberlösung (Silberbad, Negativsilberbad) getaucht, wobei die Bildung von lichtempfindlichen Jodbromsilber in der Schicht[151]) vor sich geht. Alkohol und Aether mischen sich dann mit dem Silberbade und die Collodionschicht wird mit letzterem getränkt (sensibilisirt).

Die collodionirte Platte wird in Cuvetten oder Tassen gesilbert. Die erste Methode ist die ältere und schon von Le Gray, dem Erfinder des Collodion-Verfahrens, angegeben. Man braucht mehr Silberbad, aber eben deshalb sind die Bäder constanter. Die Platte wird mit der Ecke, an welcher sie während des Collodionirens gehalten wurde, nach unten (bei *b* Fig. 90) auf den Silberbadhaken gelegt und in die mit dem Silberbad genügend gefüllte Cuvette (Fig. 91) gleichmässig und ohne anzuhalten[152]) getaucht. Anfangs nimmt die Platte das Silberbad nicht gleichmässig auf, sondern es bilden sich ölige Streifen, welche beseitigt werden, indem man die Platte auf und ab bewegt (30 bis 60 Secunden).

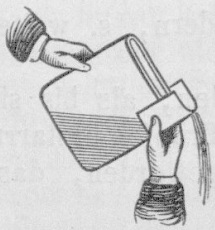

Fig. 92. Ausgiessen des Silberbades.

Wenn das Silberbad in Streifen über die Schicht läuft, bildet sich ein wellenförmiger Streifen (Fig. 93[153]), wobei die Flüssigkeit wie eine Linse wirkt; oder es bilden sich an manchen Stellen beim Stehen Tropfen von Silberbad, welche nicht gleichmässig herunterzufliessen und beim Entwickeln „Austernschalen-Flecken“ (Fig. 93) geben können[154]), welche das Negativ unbrauchbar machen.

Das Silbern, sowohl in Cuvetten als Tassen, ist in 2 bis 3 Minuten beendigt[155]); in der Wärme rascher als in der Kälte[156]).

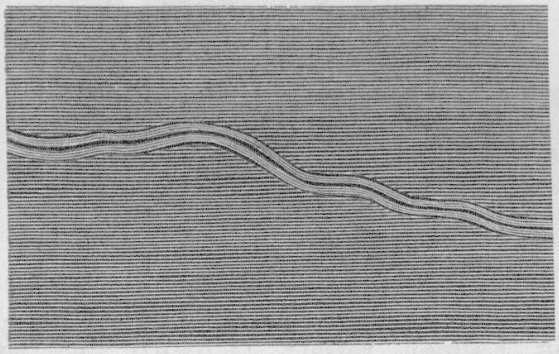

Fig. 93.

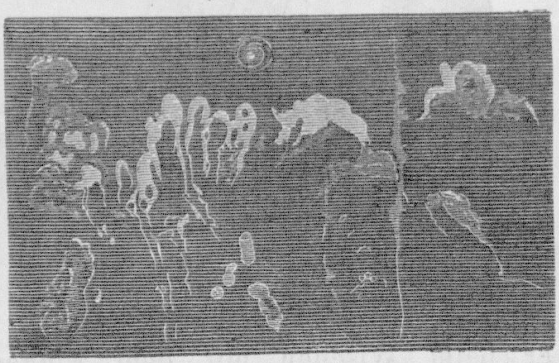

Fig. 94.

Beim Silbern in Tassen (über diese s. Theil I dieses Werkes S. 537) benöthigt man ein kleineres Quantum Bad. Die filtrirte Silberlösung muss mindestens 1 cm hoch über dem Boden der Tasse stehen[157]). Dann fährt

151) Bei Collodien, welche zu viel Jodsalze enthalten (zu stark jodirt sind), bildet sich das Jodsilber an der Oberfläche und löst sich in Pulverform ab etc.

152) Sonst entstehen Streifen.

153) Hardwich's Manual d. phot. Chemie. 1864. S. 415.

154) Liesegang's Handb. d. Phot. 1880. S. 140.

155) Zu langes Silbern vermehr die Gefahr der Verschleierung, besonders bei heissem Wetter oder alten Bädern.

156) Hat das Silberbad 3 bis 4° C. und ist überdies der Entwickler kalt, so entwickelt sich langsam ein oberflächliches Bild; bei 15 bis 20° C. kommt es rasch und kräftig. Das beste Temperatur ist ungefährt 17° bis 20° C.

157) Zu wenig Bad wird so heftig von der Collodionschicht abgestossen, dass sich meist Flecken bilden.

man mit einem staubfreien Stück Löschpapier über die Oberfläche, um jede Verunreinigung zu entfernen. Nicht filtrirte oder durch längere Zeit mit reducirenden Agentien gestandene Bäder geben marmorartige Reductionsflecken[158]) im Entwickler (Fig. 95). Man stellt dann die Platte mit der Ecke, an welcher man die Platte beim Collodioniren hielt, nach unten senkrecht in die Schale und senkt sie mittelst eines Hakens (s. Theil I dieses Werkes S. 540) — die Collodionschicht nach oben[159]) — rasch und gleichmässig in das Bad und bewegt noch einige Zeit auf und nieder bis das Bad glatt (und nicht in öligen Streifen) über die Schicht fliesst.

Die ganze Flüssigkeit sammelt sich dadurch an einer Seite und aus diesem Grunde ist es gut, wenn die Ränder der Schale sehr hoch sind, oder einen vorspringenden Rand haben. Die Glasplatte wird mit der Collodionseite nach oben auf den Theil des Bodens gesetzt, welcher von der Flüssigkeit nicht erreicht wird. Man fasst sie mit der einen Hand mittelst des Silberbadhakens *B*, während man mit der andern die Schale hebt (Fig. 96). Nun wird die Glasplatte so weit niedergelassen, bis sie die Flüssigkeit berührt, dann lässt man sie los und bringt die Schale plötzlich in eine horizontale Stellung. Die silberhaltige Lösung bedeckt nun auf einmal die ganze Glasplatte.

Fig. 95. Marmorflecken.

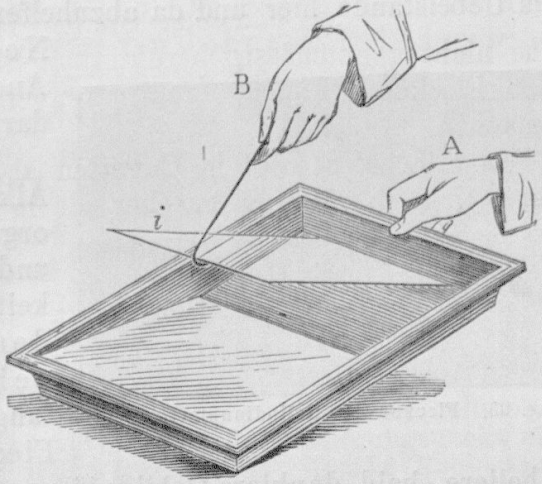

Fig. 96. Das Eintauchen der Glasplatte.

Man muss den Haken stets unter der Glasplatte lassen, weil er sonst leicht die äusserst verletzliche Schicht beschädigen könnte.

Die Platte wird dann vom Haken genommen und einige Secunden senkrecht in der Hand auf Fliesspapier gehalten, damit von der Silberlösung so viel als möglich abtropft. Dann wischt man die Rückseite mit Filtrirpapier ab und legt sie in eine reine trockene Cassette.

Das Sensibilisiren im Silberbad muss unmittelbar vor der Verwendung der Platte geschehen, sonst erhält die Platte ein durchlöchertes Aussehen und wird transparent, indem sich durch die steigende Concentration des verdunstenden Silberbades mehr Jodsilber auflöst und den Jodsilbersalpeter in kleinen Krystallen auszuscheiden beginnt.

158) Abgiessen des Silberbades aus Cuvetten auf das Filter oder in Flaschen ohne Verlust zu ermöglichen legt man an den oberen Rand derselben ein Stück Schreibpapier, so dass es einige Centimeter vorsteht und einen Ausguss bildet, wie Fig. 92 zeigt (Kleffel).

159) Mit der Schicht nach unten wird bei sehr wenig Bad gesilbert. Man erhält leicht Streifen und Luftblasen.

Der Verbrauch an Silberbad, welches theils mechanisch an der Platte haften bleibt, theils verspritzt wird, beträgt per $^1/_{10}$ Quadratmeter 8 g[160], d. i. pro 100 qcm 0,8 g. Verfasser fand, dass 100 qcm einer nassen Collodionplatte im Durchschnitt 0,58 ccm Silberbad (10procentig) = 0,058 g Silbernitrat mechanisch anhängen hat, während die gewaschene Platte nur 0,013 bis 0,02 g metallisches Silber in Form von Jodbromsilber enthält[161].

Während des Silberns entsteht durch das Eintauchen der mit Negativcollodion überzogenen Platten auf der Schicht Jodsilber (resp. Bromsilber), während sich Kalium-, Cadmiumnitrat etc. im Bade auflöst und allmählig sich anhäuft, nach dem Processe:

$$AgNO_3 + KJ = AgJ + KNO_3.$$

In einem mehrmals gebrauchten Silberbade findet sich also: Kalium-, Ammonium- oder Cadmiumnitrat; es löst sich bis zur völligen Sättigung Jodsilber auf; ferner Alkohol, Aether neben anderen nicht flüchtigen organischen Substanzen, die von Staub, Albumin-Unterguss etc. herrühren; durch secundäre Wirkung entsteht Essigsäure[162], Aldehyd und andere nicht näher studirte Producte.

Da die meisten davon schädlich wirken, so arbeiten alte Bäder unsicher, geben Schleier, Flecken, Punkte, geringe Empfindlichkeit. Man suchte diesem Uebelstande hier und da abzuhelfen durch den Gebrauch zweier Negativ-Silberbäder[163], welche Anordnung (mittelst Cuvetten) Fig. 89 darstellt.

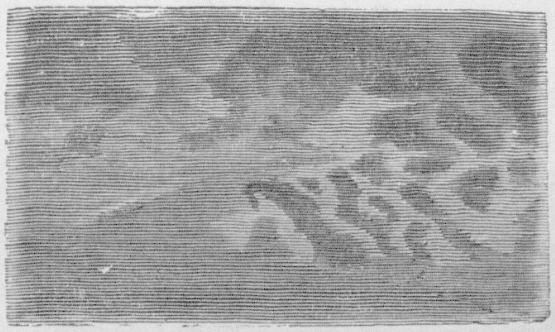

Fig. 95. Flecken auf Collodionplatten.

Solche alte Bäder, welche mit Alkohol-Aether, fremden Salzen und organischen Substanzen überladen sind und an der Grenze ihrer Brauchbarkeit stehen, geben Schichten, welche den Entwickler schwer annehmen[164]. Es können dann nach langem Verweilen im Silberbade Flecken von Fig. 97, wolkenartige, bald hellere, bald dunklere Gebilde[165] entstehen, welche allerdings auch eine Folge von schlechtem Plattenputzen sein können.

160) H. W. Vogel, Lehrb. d. Phot. 1878. S. 285.

161) Vergl. des Verfassers Abhandlung in Dingler's Polytechn. Journ. 1881. Bd. 242, S. 143. Phot. Mitth. Bd. 18, S. 195. Phot. Wochenbl. 1881.

162) Aus alten Silberbädern scheiden sich mitunter weisse seidenglänzende Krystalle von essigsaurem Silber aus (A. Vogel, Phot. Corresp. 1872. S. 96). Auch vom Verf. beobachtet.

163) Es wurde namentlich von Kleffel auf den Nutzen zweier Silberbäder im Collodion-Negativverfahren aufmerksam gemacht (Zeitschr. f. prakt. Phot. 1880. II, S. 51). Man silbert die mit Jodbromcollodion überzogene Platte in einem Silberbade bis das Bad einigermassen glatt abfliesst, und stellt sie dann nach einigem Abtropfen 10 bis 30 Secunden in ein zweites neutrales Silberbad. Dadurch wird erzielt, dass die Hauptmasse der Nitrate in dem ersten Bade bleibt, ebenso alle etwaigen Unreinigkeiten und dass im zweiten Bade die Platte mit einer reinen Silbernitrat-Lösung bedeckt ist, wodurch die Empfindlichkeit steigt. Da im zweiten Bade fast kein Silbernitrat mehr umgesetzt wird, so bewahrt das Bad eine gleichbleibende Stärke. — Vergl. ferner Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. Bd. 8, S. 79. — Bier empfahl sogar drei Silberbäder (Phot. Achiv. 1876. S. 119).

164) Dies kann auch in Folge zu ätherreichen Collodions der Fall sein, ferner wenn das Collodion wasserfrei ist s. S. 128.

165) De la Blanchère, L'Art de Phot. 1859. S. 158.

In alten Silberbädern kommt häufig zu viel Säure vor, weil das freie Jod des Collodions aus dem Silbernitrat neben anderen Producten Salpetersäure frei macht (vergl. die Zersetzungsgleichung im II. Theil dieses Werkes S. 12). Es wird dann unempfindlich. Man stumpft diese Säure am besten mit reinem kohlensauren Natron (Soda) oder doppelt kohlensauren Natron[166]) ab, indem man so lange eine Lösung dieses Salzes (1 : 10) tropfenweise zusetzt, bis der entstandene Niederschlag (Silbercarbonat) beim Schütteln sich nicht mehr auflöst. Das Bad ist dann etwas alkalisch, weil das Silbercarbonat etwas im Silberbad löslich ist; man säuert dann mit Salpetersäure vorsichtig an (1 bis 3 Tropfen pro Liter). — Andere Alkalien sind nicht so practisch[167]).

Arbeiten alte Silberbäder schleierig, so rührt dies häufig von angehäuften organischen Substanzen her. Solche Bäder restaurirt man durch Stellen in die Sonne während 24 Stunden, wobei eine Dunkelfärbung des Bades eintritt (ein bewährtes Mittel). Sicher wirkt auch Zusatz von schwacher Cyankaliumlösung (1 : 50), bis eine starke weisse Trübung entsteht[168]), worauf man sonnt oder auch Zusatz von etwas Kochsalzlösung oder Citronensäure oder citronensaurem Kali und sonnen[169]).

Uebermangansaures Kali (Kaliumhypermanganat), eines der bewährtesten und das rascheste Mittel, um ein durch organische Substanzen verdorbenes Silberbad wieder herzustellen, scheint zuerst von Johnson 1868 angewendet worden zu sein[170]). Man fügt eine einprocentige Lösung dieses Salzes in Wasser so lange tropfenweise zum Silberbade, bis dieses eine durch 1 Minute bleibende rosenrothe Färbung annimmt. H. W. Vogel empfiehlt eine Lösung von 1 Th. Kaliumhypermanganat, 100 Th. Wasser und 1 Th. Salpetersäure[171]).

Die organischen Substanzen werden am sichersten durch Eindampfen und Schmelzen des Silberbades entfernt[172]), nachdem man zweckmässiger

166) Da dieses Salz leichter frei von Chloriden oder Sulfaten zu erhalten ist als die Soda, so benutzen es Manche mit Vorliebe.

167) Neutralisiren mit Ammoniak, Aetzkali, Aetzkalk etc. erzeugt Silberoxyd, welches sich in salpetersaurem Ammoniak auflöst und den Sättigungspunkt nicht so leicht erkennen lässt. — Silberoxyd wirkt langsam. — Kreide (kohlensaurer Kalk) im Ueberschuss angewendet, schlägt eine nicht controlirte Menge Silbercarbonat nieder.

168) Die Restauration mit Cyankalium wurde zuerst von Tulley 1861 angegeben (s. Phot. News. 1877. S. 165), dann von Borland (Yearbook of Phot. 1877. S. 146) u. A. empfohlen.

169) Spiller (Phot. News. 1877. S. 147).

170) Februar-Sitzung der London. Phot. Soc.; Phot. Archiv. 1868. S. 77. — Nach H. W. Vogel hat Jacobsen zuerst den Vorschlag dieses Mittels gemacht und Crookes es zuerst probirt (Vogel's Lehrbuch d. Phot. 1878. S. 318).

171) Vogel's Lehrbuch der Phot. 1878. S. 318. — Bei salpetersäurefreien Hypermanganat wirkt das Kali desselben neutralisirend und man muss dann das Silberbad hinterher mit Salpetersäure ansäuern. Bei sehr viel organischen Substanzen kann eine bräunliche Trübung von ausgeschiedenem Mangansuperoxyd eintreten; man filtrirt dann (Vogel). — Mitunter soll sich aus dem Alkohol zu viel Aldehyd bilden, welches Schleier verursacht (s. S. 137); man kocht dann das Bad nach dem Behandeln mit Hypermanganat (Feierabendt, Phot. Mitth. Bd. 10, S. 14).

172) Man dampft in einer grossen Porcellanschale zum Trocknen (Vorsicht wegen Aufschäumen sobald die Masse anfängt trocken zu werden!) und erhitzt über einer Gas- oder Berzelius-Weingeist-Lampe bis das Silbernitrat geschmolzen und lässt erstarren. Das Silber ist grau von reducirtem Silber. Man löst in Wasser auf und filtrirt. — NB. Geschmolzenes Silbernitrat entzündet sich mit Holz! Man stelle unter die erhitzte Schale eine andere grössere für den Fall, dass erstere springt.

Weise zuvor das Jodsilber durch Verdünnen mit Wasser ausgeschieden hat (s. S. 148). Das geschmolzene Silbernitrat enthält (abgesehen von dem flüchtigen Ammoniumnitrat) alle nicht flüchtigen Nitrate (Cadmium-, Kaliumnitrate etc.[173]).

IV. Die Exposition der nassen Collodionplatte.

Die im Silberbade sensibilisirte „nasse Collodionplatte" muss in gleichmässig feuchtem Zustande in der Camera zur Exposition gebracht und dann entwickelt werden. Sie hält sich in gutem Zustande, namentlich bei warmer Witterung, nur 5 bis 15 Minuten[174]; sobald das Wasser verdunstet — was an den mit Collodion dünner bedeckten Stellen zuerst beginnt — fliesst der Entwickler nicht leicht und das Bild wird schwach: es bilden sich „Trockenflecken", d. h. das Jodsilber wird von dem concentrirten Bade gelöst und die Schicht durchsichtig und unempfindlich, ferner die Flecken Fig. 94 S. 150 etc. oder weisse Flecken von Staubtheilen, welche Mittelpunkte chemischer Anziehung werden.

Für gewisse Reproductionen, welche eine sehr lange Expositionszeit erfordern, kann man auf die Rückseite der Platte eine oder mehrere Blätter nasses Fliesspapier legen oder das Fliesspapier, welches mit einer Mischung von Wasser und Aether getränkt ist.

Wenig gebräuchlich ist Vorlegen einer Spiegelscheibe in der Cassette vor die Platte, wie schon Girod[175] vorschlug, oder Verlangsamen des Eintrocknens der Schicht durch Zusatz von Substanzen zum Silberbade, welche Feuchtigkeit festhalten, z. B. zerfliessliche Salze, wie Zinknitrat[176], Magnesiumnitrat[177], Nickelnitrat[178], oder Zucker[179], Gelatine[180], Glycerin[181] etc.; oder Baden der gesilberten Platten in Honig[182], Oxymel (d. i. Sauerhonig[183]), Leinsamenschleim[184], wodurch allerdings sehr viel Silbernitrat abgespült wird und deshalb solches zum Entwickler gegeben werden muss.

Man kann auch die im gewöhnlichen Silberbade sensibilisirte Platte in ein zweites verdünnteres Silberbad tauchen, z. B. in ein 5procentiges. — Oder man wäscht die sensibilisirte Platte sorgfältig ab, badet sie mit einer

173) Abney fand in solchem Silbersalz auf 100 Th. Silbernitrat 13 Th. Cadmium- und 2 Th. Kaliumnitrat (Yearbook of Phot. 1872. S. 47).

174) Ist die Verdunstung des Wassers aus einer solchen Platte gehindert, so hat sie noch 24 Stunden nach ihrer Präparation ihre Empfindlichkeit (Gaudin, La Lumière. 27. Mai 1854).

175) La Lumière 19. Mai 1853. Journ. Phot. Soc. London. Bd. 1, S. 113.

176) Spiller und Crookes 1854 (Journ. Phot. Soc. London. Bd. 1, S. 205).

177) Spiller und Crookes (ebendas. Bd. 2, S. 6).

178) Spiller und Crookes (Kreutzer's Jahrber. Phot. 1856. S. 66).

179) Gaudin (La Lumière. 22. April 1854) u. A.

180) 20 g Gelatine auf 1 l Siberbad (Liébert, La Phot. en Amerique. 1878. S. 187).

181) Pollock 1856 (Journ. Phot. Soc. London. Bd. 2, S. 309. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1856. S. 65); Spiller und Crookes (Journ. Phot. Soc. London. Bd. 3, S. 44. Kreutzer's Jahrber. 1856. S. 65) u. A. Z. B. 10 g Silbernitrat, 50 cc Glycerin und 80 bis 100 cc Wasser. — Dampft man glycerinhaltige Silberbäder ein und schmilzt den Salzrückstand, so tritt explosionsartige Entzündung ein.

182) Shadboldt (Journ. Phot. Soc. London. 6. Juli 1854. Bd. 2, S. 4) u. A.

183) Honig und Essigsäure: Llewelyn (Journ. Phot. Soc. London. Bd. 3, S. 24. Kreutzer's Jahrber. 1856. S. 67).

184) Frank de Villechole (Bull. Soc. franç. 1856. S. 311. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1856. S. 67).

Lösung von salpetrigsaurem Kali (1 : 50), exponirt, wäscht vor der Entwickelung, taucht wieder in das Silberbad und entwickelt[185]).

V. Ueber das Entwickeln.

Als Entwickler für das nasse Collodion-Verfahren kommen nur Eisensalze oder Pyrogallol in Betracht (vergl. II. Theil S. 31).

Der Eisenvitriol, welcher seit ungefähr 20 Jahren das Pyrogallol als Entwickler im nassen Collodion-Verfahren mit Jodbromsalzen verdrängt hat, gestattet kürzere Exposition und gibt Silber von hellerer Farbe, welches bei geeigneter Zusammensetzung ganz weiss erscheinen kann (s. unten S. 163, sowie Ferrotypie etc.). Das durch Pyrogallol gefärbte Silber ist dunkler gefärbt; die dunkle Färbung rührt von einem Gehalte an organischen Substanzen her, die sich mit Ammoniak oder verdünnten Säuren ausziehen lassen.

Fig. 98.

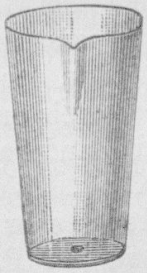

Fig. 99.
Gläser zum Giessen des Entwickler.

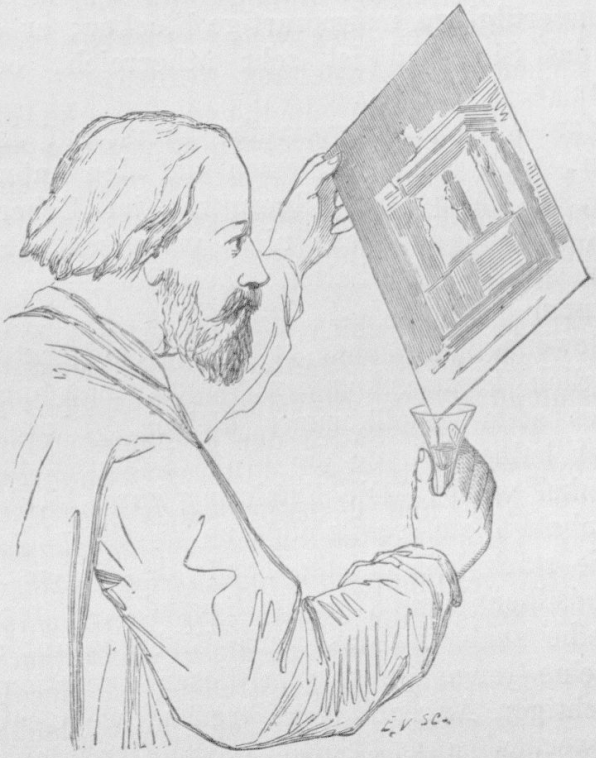

Fig. 100. Entwickeln des Negativs.

Es ist bemerkenswerth, dass das durch Eisenvitriol gefällte Silber sich sehr leicht an rauhe und unreine Stellen des Glases anlegt und so graue Flecken bildet. Diese Eigenschaft besitzt das durch Pyrogallol gefällte Silber auch, aber in viel geringerem Grade.

Wir wollen zuerst den Vorgang beim Entwickeln im Allgemeinen beschreiben.

Wenn die Glasplatte aus der Cassette genommen worden ist, wird die untere Seite mit Löschpapier abgewischt, um abgetropftes Silberbad zu entfernen, welches sonst Flecken verursachen würde.

Die Schicht zeigt keine Spur eines Bildes, dies tritt aber sofort hervor, wenn man die belichtete Oberfläche mit dem Entwickler übergiesst. Man nimmt die Platte zwischen Daumen und Zeigefinger, ganz so wie beim Auf-

185) Abney (Bull. Assoc. Belge de Phot. 1880. S. 340).

giessen des Collodions. Der Entwickler, welcher vorher in ein passendes Glas mit Ausguss (Fig. 98 und 99) gegossen ist, wird mit einem Male rasch über die Oberfläche der fast horizontal gehaltenen Glasplatte verbreitet, indem man diese beim Aufgiessen so neigt, dass die Lösung sich ohne Anhalten ausbreitet[186]). Man giesst nicht viel mehr Entwickler auf die Platte als nöthig ist, dieselbe reichlich zu bedecken. Das Aufgiessen geschieht in einem Zuge von der Kante der Platte aus[187]); während der Entwicklung wird die Platte beständig bewegt.

Das Bild erscheint allmälig. Sobald man glaubt, dass es hinlänglich hervorgekommen ist, giesst man den Entwickler ins Glas zurück und beurtheilt gegen ein gelbes Fenster, ob das Bild genügend dicht geworden ist (s. Fig. 100), wenn nicht, setzt man die Entwickelung fort, indem man die Flüssigkeit aus dem Glase wieder aufgiesst.

Wird der Entwickler abgestossen und vertheilt sich in Adern, so gibt dies unvertilgbare marmorartige Flecken; er enthält dann zu wenig Alkohol, oder das Silberbad ist sehr ätherreich, oder das Collodion zu arm an Wasser (s. S. 128).

Man soll den Hervorrufer zuerst auf den oberen Theil der Glasplatte giessen, weil beim Aufgiessen auf den untern Theil unfehlbar Flecke entstehen, da hier das Silbernitrat im Ueberschusse vorhanden ist. Aus diesem Grunde darf man nicht vergessen, das Glas nach dem Empfindlichmachen stets so zu halten, dass die Seite, wo die Silberlösung abtropfte, sich unten befindet.

Gewöhnlich ist bei mittlerer Temperatur das Bild in einer Minute hinlänglich herausgekommen; wenn man die Entwickelung forciren muss, wird es stets unvollkommen bleiben. Bisweilen soll man aber auch schon in einer halben Minute die Entwickelung unterbrechen, damit das Bild nicht zu dunkel werde. Die Erfahrung kann hierbei allein den Operateur leiten.

Sobald die Eisenvitriollösung die Glasplatte überdeckt, treten der Himmel und die stark beleuchteten Theile des Gegenstandes auf dem weissen Grunde von Jodsilber hervor, einige Secunden später erscheinen die andern Details der Reihe nach und das ganze Bild gewinnt allmälig an Kraft. Wenn man nicht eine lange Uebung in dieser Operation besitzt, hält es sehr schwer, den richtigen Augenblick zu treffen, wo der Entwickler von der Platte gespült werden muss. Sobald man aber glaubt, dass das Bild hinreichend herausgetreten ist, lässt man die Glasplatte abtropfen und spült sie ab, wozu im I. Theil dieses Werkes S. 516 die Spülvorrichtung angegeben wurde.

Entwickelt und gewaschen wird über einem geräumigen Troge (wie Fig. 101 vorstellt) oder einer Wanne, deren Boden eine mit einem Abflussrohre versehene Oeffnung hat und sich in der Nähe eines Fensters befindet, wie Fig. 101 und 102 zeigt, und am besten eine gegen die Abflussöffnung geneigte Bodenfläche hat. Um das Fortschreiten der Entwickelung besser zu überwachen, kann man[188]) nächst dem gelben Fenster *A* einen Spiegel *B*

186) Grosse Platten können auch in Tassen entwickelt werden. Jedoch gewinnen nasse Collodionplatten, welche man in grössere Mengen von Entwickelungsbädern taucht (badet) nicht leicht genügende Kraft, weil das zum Entwickeln nothwendige Silbernitrat abgespült und zu sehr verdünnt wird.

187) Der Entwickler darf nicht von oben auf eine einzige Stelle gegossen werden, denn das Silbernitrat würde dort fortgespült werden und ein durchsichtiger Fleck entstehen.

188) Nach Gulliver (Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 98; aus Phot. News).

und eine weisse Schieferfläche *C* anbringen (Fig. 102), von welcher letzteren der in's Innere geworfene Lichtschimmer die Beurtheilung der Negative erleichtert; jedoch steht diese Vorrichtung sehr wenig in Anwendung.

Grosse Platten, welche schwierig zu handhaben sind und deren Bewegung zur Vertheilung des Entwicklers mittelst der freien Hand nur

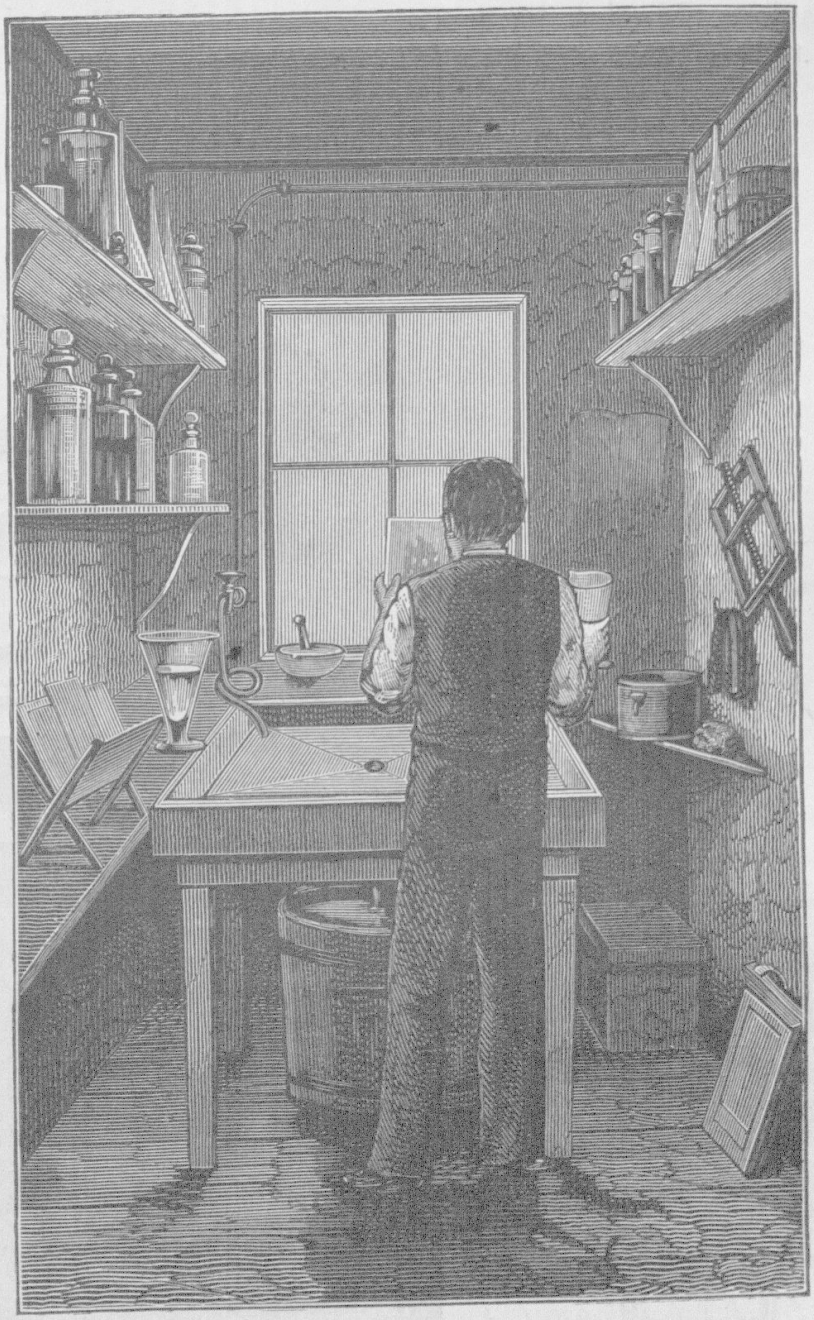

Fig. 101. Einrichtung der Dunkelkammer zum Entwickeln.

schwierig durchzuführen war, legt man auf einen im Troge stehenden Träger („Bock" oder „Pilz"), so dass sie in der Mitte horizontal aufruht, wie dies Fig. 103 versinnbildlicht.

Die Waschwässer, welche Silberbad und Entwickelungs- und Silberverstärkungs-Ablauf enthalten werden meistens separat von den Fixirbädern gesammelt, weil das Silber leichter und reiner aus ersteren geschieden werden kann (vergl. die Methoden hierzu am Schlusse des Werkes). Es ist

sehr practisch zwei Spültröge zu haben, wovon in einem nur die silberreicheren Entwickelungs-Spülwässer gelangen und in Tonnen gesammelt werden. Fig. 104 zeigt, wie aus dem Trog *C* das Spülwasser durch *S* direct in den Kanal fliesst; aus dem zweiten Trog *D* dagegen in einen Behälter, worin das Silber durch Kochsalz, Kupfer etc. präcipitirt wird, während das überstehende Wasser von Zeit zu Zeit durch *K* abgelassen wird. Das Rohr *H* führt die Spülwässer ganz an die Wand, so dass der Bodensatz nicht aufgerührt wird.

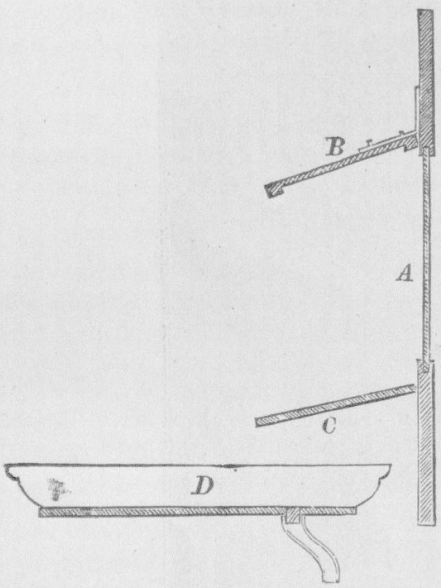

Fig. 102. Entwickelungs-Trog.

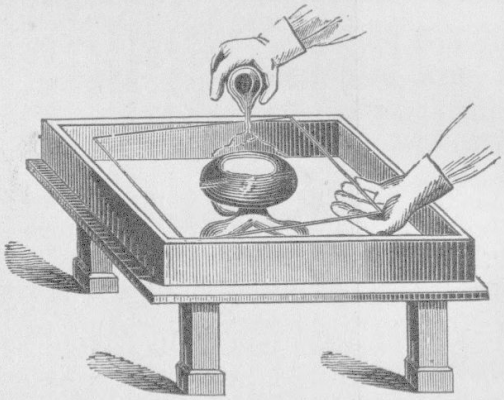

Fig. 103. Entwickelung grosser Platten.

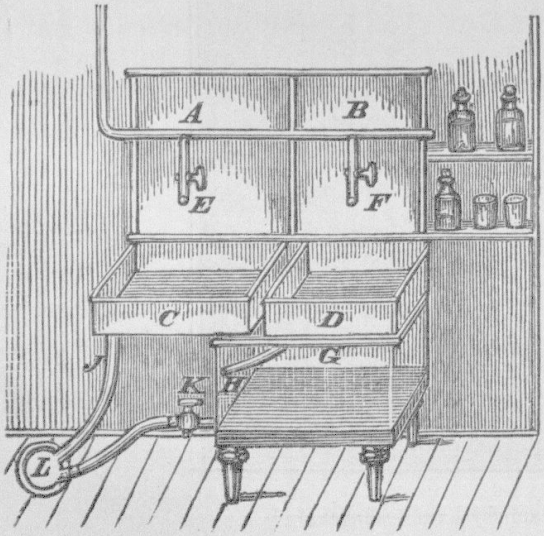

Fig. 104. Spültrog.

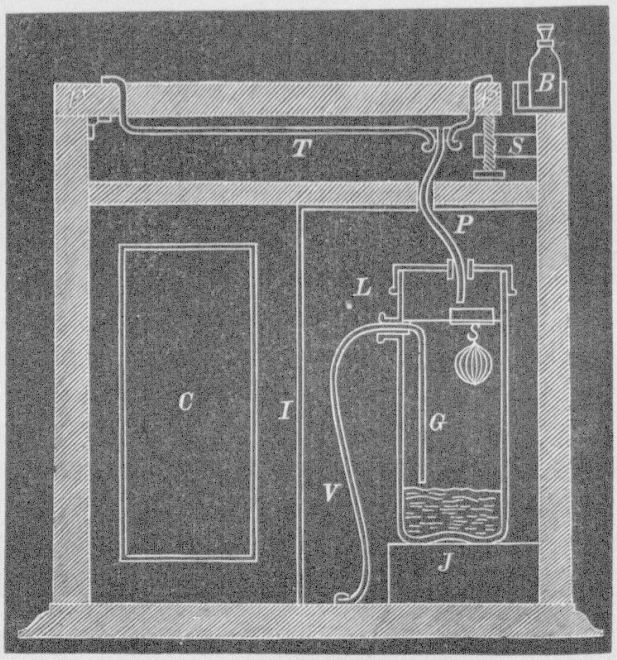

Fig. 105. Entwickelungstrog und Sammelgefäss für Silber.

Fig. 105 zeigt eine ältere Anordnung[190]) eines Entwickelungstroges, welche allerdings nicht völlig empfehlenswerth erscheint, weil sie etwas complicirt ist und Chlorsilber in gesättigter Kochsalzlösung nicht unbedeutend aufgelöst wird; weshalb Ausfällen des ganzen Silbers mittelst Zink (oder Kupfer etc.) vor dem Beseitigen der Waschwässer empfehlenswerther ist.

190) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 178; aus Brit. Journ.

Der Ablauf selbst *T* ist in einen Holzrahmen *FF* eingelassen, welcher an dem einen Ende so mit Scharnieren befestigt ist, dass er über einen starken aufrechten Theil fällt, welcher über den Deckel eines tragbaren Schrankes *C* hervorsteht; das andere Ende des Rahmens ruht auf einer starken Holzschraube *S*, welche durch einen Arm geht, der an einem, dem Schranke gegenüber stehenden aufrechten Theile befestigt ist; dadurch kann man den Ablauf wagrecht oder dessen eines Ende tiefer stellen, um die Ableitung nach Beendigung der Arbeit zu erleichtern. Eine vulkanisirte Kautschukröhre *P* führt alle Flüssigkeit in den Niederschlags-Krug *J*, welcher auf einem Holzblocke in einem der Fächer des Schrankes steht. Dieser besteht aus einem Glaskruge, dessen Hals an einer Seite etwa in einem Fünftel der Höhe von oben durchbrochen ist; hier wird ein durchbohrter Kork eingepasst, durch welchen von inwendig die Biegung des kurzen Armes eines Hebers *G* führt; dieser Theil besteht aus einer Glasröhre, an deren hervorstehendem Ende eine vulkanisirte Kautschuk-Röhre *V* befestiget ist, welche den langen Arm des Hebers bildet. Der Deckel des Kruges *L* besteht aus Guttapercha, und hat in der Mitte eine Oeffnung für die Abzugsröhre *P*; ein Stück Chlornatrium wird in Musselin eingebunden und so aufgehängt, dass es nahe der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt, mit welcher der Krug gefüllt wird. Das Ende des Hebers wird in irgend einen passenden Abfluss eingeführt. Das Wirken der Vorrichtung besteht darin, dass jede Flüssigkeit, welche in den Krug gelangt, mit Salz gesättiget wird, wodurch das Silber als Chlorsilber sich niederschlägt. Sobald die Flüssigkeit bis zur Biegung des Hebers steigt, beginnt dieser zur arbeiten und der Krug wird geleert. Wenn der Chlorsilber-Niederschlag fast an das untere Ende des Hebers reicht, muss er weggenommen werden, da er sonst mit der abfliessenden Wassersäule hinausgezogen würde; wenn das Salz im Musselinsacke aufgelöst ist, muss neues nachgefüllt werden. Das Eintreten dieser beiden Umstände zieht man durch den Glaskrug. Eine Thür schliesst diesen Theil des Schrankes ab; das andere Fach ist mit Schubern und Leisten zum Verpacken von Flaschen, Bädern u. s. w. versehen. Rechts vom Ablaufe befindet sich ein fester Trog *B* für Flaschen und Entwickelungsgefässe. Links ist auf einem Arme über dem Ablaufe ein Wasserfilter angebracht, und rechts eine grosse Glasflasche mit einem Zapfen aus Buchenholz für das destillirte Wasser unter dem Ablauf hält man eine mit Wasser gefüllte Guttapercha-Schale, in welche man alle verdorbenen Platten legt, bis die Häutchen abgerieben werden; diese wird von Zeit zu Zeit sammt den verdorbenen Häutchen in den Krug *J* geleert.

A. Die gewöhnliche Entwickelung mit Eisenvitriol.

Nachstehend theilen wir bewährte Vorschriften für den Eisen-Entwickler mit und bemerken, dass alle Eisenlösungen als Entwickler im frischen d. i. nicht oxydirten Zustande am schnellsten wirken, während alte Entwickler — in welchen durch die Wirkung der Luft allmählig das Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz übergeht und dabei roth wird — langsamer wirken, aber auch klarere Bilder erzeugen. Im Porträtfach zieht man erstere, bei Reproductionen von Kupferstichen etc. mitunter letztere vor. Den Entwickler pflegt man nicht zweimal zu verwenden, weil er dann viel längere Exposition verlangt und harte Bilder gibt.

Man stellt filtrirte Lösungen folgender Gemische her:

	I.	II.	III.	IV.
Eisenvitriol	6 Th.	$2^1/_2$ Th.	3 g	3 Th.
Eisessig	3 „	3—4 „	2,5 ccm	3 „
Wasser	100 „	100 „	100 „	100 „
Alkohol	—	—	2,5 „	9 „

I. ist Vogel's[191]) Entwickler für Porträte und Landschaften; II. für Stichreproductionen; zu beiden fügt man 2 Th. Alkohol auf obiges Quantum,

191) Vogel's Lehrb. d. Phot. 1878. S. 286.

wenn das Silberbad alt ist; III. Monckhoven's Porträt-Entwickler[192]; IV. Kleffel's Entwickler für Porträte, Landschaften und Reproductionen[193].

Statt des theuren Eisessig kann man nach H. W. Vogel ebensogut eine kleinere Quantität Schwefelsäure nehmen[194]: 1200 Th. Wasser, 60 Th. Eisenvitriol, 3 Th. Schwefelsäure, 46 Th. Alkohol. Jedoch ziehen die meisten Practiker vor, den Entwickler mit Essigsäure anzusäuern.

Für Reproductionen von Zeichnungen und Landkarten etc. sind noch folgende Entwickler sehr empfehlenswerth:

Entwickler des k. k. militärgeographischen Institutes in Wien[195]: A) 100 Th. Wasser, 3 Th. Eisenvitriol, $1^1/_2$ Th. Kupfervitriol und 3 Th. Eisessig; derselbe ist meistens angewendet. Seltener der langsamer wirkende nachstehende: B) 350 Th. Eisenvitriollösung (1 : 10) und 70 Th. Eisessig werden vermischt mit 22 Th. salpetersaurem Bleioxyd gelöst in 350 Th. Wasser; worauf man absetzen lässt und filtrirt. Ueber die Eigenschaften des gebildeten salpetersauren Eisenoxyduls und andere Vorschriften s. S. 163.

Monckhoven's Entwickler für Stich-Reproductionen ist[196]: 100 Th. Wasser, 5 Th. Eisenvitriol, 1 Th. Weinsäure. Das Bild erscheint damit langsam (nach 30—40 Secunden), kräftigt sich aber bei genügender Entwickelung enorm.

Der Alkohol soll dem Entwickler die annähernd gleiche Dichte mit jener des Silberbades, welcher die empfindliche Platte deckt und Alkohol-Aether enthält, geben, sonst mischen sich die Flüssigkeiten nicht gut, bilden fettartige Streifen und Adern, welche nur eine theilweise Reduction veranlassen. Der Alkoholzusatz ist deshalb bei frischen Bädern nicht nothwendig, und auch dann weniger, wenn die Eisenlösung Essigsäure enthält. Statt des gewöhnlichen Alkohols (Aethylalkohol) kann Methylalkohol verwendet werden[197].

Die Eisen-Entwickler wirken sehr verschieden, je nachdem sie mehr oder weniger Eisensulfat enthalten. Wenn man eine gewisse Grenze nicht überschreitet, geben die starken Entwickler mehr Kraft oder richtiger gesagt eine gleichmässiger dichte Reduction an den Lichtern und Halbschatten als die schwachen Entwickler, und liefern deshalb weichere Bilder und erfordern ferner eine kürzere Expositionszeit. Die verdünnten Entwickler geben aber einen feineren Silberniederschlag als die concentrirten, arbeiten klarer[198], entwickeln langsamer und reicher an Contrasten zwischen Licht und Schatten.

192) Monckhoven's Traité Phot. 1880. S. 167.
193) Kleffel's Handb. d. Phot. 1880. S. 182.
194) Vogel's Lehrbuch d. Phot. 1878. S. 286.
195) Volkmer, Die Technik der Reproduction 1880 (Mittheil. über Gegenstände d. Artillerie-Wesens).
196) Monckhoven's Traité de Phot. 1880. S. 163.
197) Noël schreibt dem mit Methylalkohol versetzten Entwickler sogar eine grössere Empfindlichkeit zu (Phot. Corresp. 1874. S. 213; aus Bull. Soc. franç.).
198) Vergl. hierüber bes. Rottier und Waldack (Bull. Assoc. Belge Phot. 1875. Bd. 2, S. 94. Archiv 1875). — Ferner s. Fig. 12, 13 und 14 im II. Theil dieses Werkes S. 28. — Gaudin veröffentlichte bald nach Entdeckung des Collodion-Verfahrens, dass conc. Lösungen wegen der raschen Wirkung oft Streifen geben und Lösungen von 1 : 10 schon gut arbeiten, sehr verdünnte Lösungen aber sehr unempfindlich sind (Horn's Phot. Journ. 1854. II, S. 81; aus La Lumière). — Nach Winstanley wirkt eine nicht angesäuerte concentrirte Eisenvitriol-Lösung (1 : 2) nicht besser (d. h. nicht detailreicher und dichter) als eine Lösung 1 : 8. Wohl aber zeigt sich ein Unterschied, wenn man die Lösung noch weiter verdünnt. Eine Lösung 1 : 16 bewirkt bedeutend grössere Intensität, bringt aber

Die Concentration der Eisenvitriol-Lösung kann von 1 bis 25 Theile auf 100 Theile Wasser schwanken. Die gebräuchliche Concentration ist 3 bis 6 Theile Eisenvitriol auf 100 Theile Wasser. Stärkere Lösungen wendet man nur ausnahmsweise für sehr kurze Expositionen an, weil die Negative leicht monoton und schleierig werden[199]). Wenn die Bilder in Folge der Zusammensetzung des Collodions etc. zur Flauheit neigen, so sind verdünnte Entwickler am Platz[200]).

Die Temperatur hat auf den Entwickelungsprocess grossen Einfluss. An heissen Sommertagen bilden sich beim Entwickeln leicht Schleier, den Negativen mangelt es an Kraft und Brillanz. Im Winter vermindert sich die Empfindlichkeit; sinkt die Temperatur der Platten und Bäder unter 10° C., so werden die Bilder leicht hart und unharmonisch. Gegenmittel sind im ersten Falle Abkühlen des Silberbades und Entwicklers durch kaltes Wasser, sowie Kühlhalten der Platten während der Exposition durch dahintergelegtes nasses Papier; Verdünnen des Entwicklers mit $^1/_3$ Wasser[201]); Vermehrung der Säure im Silberbad und Entwickler[202]). Kälte schadet im Allgemeinen weniger, sobald nur nicht die Platte einfriert; man nimmt stärkere Entwickler und erwärmt diese sowie das Silberbad schwach (auf ungefähr 20° C.). Haben Glasplatten und Entwickler bedeutend verschiedene Temperatur, so entstehen leicht Flecken[203]).

Durch Erwärmen des Entwicklers wird das Bild rasch zum Erscheinen gebracht und die Expositionszeit wird abgekürzt, freilich auf Kosten der Brillanz des Bildes; durch theilweises Erwärmen eines Theiles der Platte mittelst eines untergestellten Wachslichtes während der Entwickelung kann ein Theil des Bildes besser herausgebracht werden[204]).

Der Verbrauch des Entwicklers beträgt per $^1/_{10}$ Quadratmeter oder 1 Quadratfuss 200 bis 300 ccm[205]).

etwas weniger Details als die stärkeren Lösungen. In allen Fällen aber bringt der stärkere Entwickler das Bild rascher als der schwächere. Sehr verdünnte Lösungen, z. B. 1 : 100, geben nicht nur viel weniger Details, sondern auch weniger Intensität, als concentrirte Lösungen. Dies erklärt sich daraus, dass der ganz schwache Entwickler nicht hinreicht das anhaftende Silberbad in genügender Masse zu reduciren. Diese Angaben gelten bei reiner, nicht angesäuerter Eisenvitriollösung (Phot. Mitth. 1874. Bd. 11, S. 179; auch Phot. News und Brit. Journ.)

199) Le Gray, der Erfinder des nassen Collodion-Verfahrens wendete eine starke Eisenlösung an (500 g Wasser, 50 g Eisenvitriol, 10 Tropfen Schwefelsäure, 10 g Essigsäure; Le Gray's Photographie 1852. S. 104). — Godard (ABC de la Phot. 1854. S. 22) empfahl 5proc. Lösung: 5 Th. Eisenvitriol, 100 Th. Wasser, 15 Th. Eisessig, was noch heute gebräuchlich ist. — Jedoch gelingt die Entwickelung auch mit einer kalt gesättigten Eisenvitriollösung.

200) Für bromidreiches Collodion empfiehlt sich ein schwächerer Entwickler als für ein jodreiches (5 bis 10 Gran Eisenvitriol pro Unze), sonst werden die Bilder zu flau; mit dem schwachen Entwickler kommen die höchsten Lichter genügend heraus, bevor sich die Schatten entwickeln.

201) Man wendet oft im Sommer eine 3proc. Eisenvitriollösung an, im Winter eine 5 bis 6procentige.

202) Entsteht bei grosser Hitze im Sommer Schleier, so verdoppele man die Essigsäure im Entwickler.

203) Eisblumen auf gefrorenen Platten treten stärker hervor, wenn man dieselben vor dem Entwickeln aufthaut, als wenn man sofort entwickelt (Krüger, Licht. 1872. S. 284). — Durch ein glycerinhaltiges Silberbad kann man das Frieren erschweren (England und Chermside, Phot. News. 1875. S. 1).

204) Z. B. das Gesicht bei Kindern mit weissen Kleidern (Nicholas, Phot. Archiv. 1876. S. 118).

205) H. W. Vogel's Lehrb. d. Phot. 1878. S. 286.

B. Modificationen des Eisen-Entwicklers.

An Stelle des Eisenvitriols führte Meynier das viel luftbeständigere schwefelsaure Eisenoxydulammoniak im Jahre 1863[206]) und V. Tóth und Verfasser das schwefelsaure Eisenoxydulnatron[207]) im Jahre 1876 in die Photographie ein. Davon wird das erstere oft in der Praxis verwendet.

Diese Doppelsalze halten sich sowohl in fester Form als in Lösung besser als der Eisenvitriol, entwickeln sicher und rein und geben dieselbe Empfindlichkeit wie letzteres; Manche wollen grössere Zartheit der mit Eisendoppelsalz entwickelten Bilder beobachtet haben.

Wenn man aequivalente Entwickler verwenden will, verwende man auf 5 Th. Eisenvitriol je 7 Th. schwefelsaures Eisenoxydulammoniak oder gleichfalls 7 Th. schwefelsaures Eisenoxydulnatron.

Essigsaures Natron und Ammoniak, essigsaures Bleioxyd (Bleizucker) und andere essigsaure Salze zu Eisenvitriol gemischt bewirken die Entstehung von essigsaurem Eisenoxydul, welches rasch reducirt und den Niederschlag dunkler färbt. Bleizucker bildet mit Eisenvitriol einen Niederschlag von unlöslichem schwefelsaurem Bleioxyd, während essigsaures Eisenoxydul gelöst bleibt. Diese Beobachtung machten Gaudin[208]), Hardwich[209]), Krüger[210]), Rottier und Waldack[211]), der Verfasser u. A.

Wenn man einem Eisenvitriol-Entwickler eine kleine Menge essigsaures Eisenoxydul (Ferroacetat) einverleibt, so bemerkt man im Allgemeinen eine sehr merkliche Vermehrung der Empfindlichkeit. In Folge dieses Zusatzes ist es möglich, sehr intensive und harmonische Negative zu erhalten, aber leider legt sich ein leichter Schleier meistens über die Platte.

Ein essigsäurehaltiger Eisenvitriol-Entwickler (5 Procent Eisenvitriol, 5 Procent Essigsäure) erhält durch das Einlegen von Eisenstücken nach einigen Stunden eine Vermehrung seiner entwickelnden Kraft. Diese Erscheinung erklärt sich durch die Bildung einer geringen Menge Ferroacetat.

Um gute Resultate mittelst Acetat zu erhalten, ist es unerlässlich, dass der Gehalt davon im Entwickler in engen Grenzen eingeschlossen ist. Zu wenig Acetat bringt keinen nennenswerthen Effect hervor; zu viel davon ertheilt dem Entwickler eine solch energische reducirende Kraft, dass das ausgeschiedene metallische Silber sich nicht nur an die Bildstellen lagert, sondern im Entwickler selbst schon sich massenhaft ausscheidet und die Negative dicht verschleiert.

Aber selbst ein entsprechend richtiger Gehalt des Entwicklers an Acetat gibt oft zu Uebelständen Veranlassung und gibt häufig fehlerhafte Negative.

Das essigsaure Eisenoxydul bringt also sehr bemerkenswerthe Effecte hervor; trotzdem ist es nicht absolut zu empfehlen. Es entwickelt wohl rasch und gibt dunkle Negative, allein seine allzu heftige Wirkung hindert das Entstehen brillanter Bilder. Trotz seiner Vorzüge in gewissen Fällen unterliegt es keinem Zweifel, dass mit essigsaurem Eisen weder die Sicherheit nach Regelmässigkeit der Wirkung erreicht wird, welche der Eisenvitriol und das Eisendoppelsalz auszeichnen.

Viele „Rapid-Entwickler“, welche zum Theil als Geheimmittel um theures Geld verkauft wurden[212]), enthalten essigsaures Eisenoxydul, welches mittelst verschiedener Salze gebildet wurde. Man setzt zum gewöhnlichen

206) Phot. Archiv. 1863. S. 105. Böttger's Polytechn. Notizbl. 1863. S. 240.
207) Phot. Corresp. 1876. S. 147.
208) Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 82.
209) Hardwich's Manual of phot. Chemistry. 1859; Deutsche Ausgabe 1863.
210) Krüger's Universal-Lehrb. d. Phot. 1864. S. 385.
211) Bull. Assoc. Belge de Phot. Bd. 2, S. 93. Phot. Archiv. 1875.
212) Vergl. des Verfassers Abhandlung in Dingler's Polytechn. Journ. 1880. Phot. Wochenbl. 1880. S. 194.

Eisen-Entwickler $^1/_8$ bis $^1/_2$ essigsaures Natron vom Gewichte des angewendeten Eisenvitriols zu oder (nach Henderson) $^1/_{10}$ essigsaures Bleioxyd etc.

Aehnlich wie essigsaures Natron wirkt ameisensaures Natron[213]), welches aber sehr wenig benutzt wurde.

Salpetersaures Eisenoxydul, welches nur in verdünnter Lösung existiren kann, entsteht unvollständig durch Zusatz von Salpeter, vollständiger durch Zusatz von salpetersaurem Baryt oder Bleioxyd zu Eisenvitriol; die beiden letzteren bilden unlösliche Niederschläge der schwefelsauren Salze, von welchen man abfiltrirt. Entwickler, welche (neben Eisenvitriol) salpetersaures Eisenoxydul enthalten, schlagen weisses mattes Silber nieder, reduciren langsam, sicher und ohne Verschleierung. Sie eignen sich für Negative nach Zeichnungen, besonders aber wegen der weissen Farbe zu Collodionpositiven[214]). Ein im Negativ-Verfahren gebräuchliches Recept ist S. 160 mitgetheilt.

Säurezusatz zum Eisen-Entwickler — speciell dem Entwickler mit Eisenvitriol — ist nicht unerlässlich nothwendig und man kann selbst mit starken nicht angesäuerten Eisenlösungen gute Bilder erhalten[215]), besonders wenn man schwefelsaures Eisenoxydulammoniak verwendet oder einen Znsatz von Zucker, Glycerin etc. gibt.

Ein Säurezusatz wurde jedoch seit den ersten Anfängen fast immer vorgezogen, weil die Wirkung regelmässiger und besser zu überwachen ist, die Platten klarer und brillanter werden, die Eisenlösung sich nicht durch Ausscheidung basischer Eisenoxydverbindungen trübt. Im Allgemeinen bewirken organische Säuren eine schwärzliche Färbung des Silberniederschlages.

Schwefelsäure wurde als nächstliegende Säure gleich Anfangs zum Ansäuern des Eisenentwicklers benutzt[216]).

213) Dieses Salz gibt mit Eisenvitriol ameisensaures Eisenoxydul, welches bei kurzer Exposition kräftige Negative gibt (Bottone, Phot. News. 1885. S. 269). Es ist aber Gefahr der Verschleierung vorhanden.

214) Dass man Collodionbilder mit salpetersaurem Eisenoxydul entwickeln kann, erwähnte schon Archer 1851. Hunt bemerkt, dass es bei Collodionnegativen das Silber mit weisser Farbe reducirt (Cosmos. 1852. Bd. 1, S. 25). Diamond wendete zur Entwickelung von Collodionbildern ein Gemisch von Bariumnitrat und Eisenvitriol 1853 an; bald darauf im selben Jahre Sisson Bleinitrat (angesäuert mit Essigsäure oder Ameisensäure) und Spiller Kaliumnitrat mit Eisenvitriol (Journ. Phot. Soc. London. Bd. 1. 1853. Phot. News. 1876. S. 283, 322, 323, 335; 1877. S. 81). — Man löst in der Regel 1 Theil Barium- oder Bleinitrat in Wasser auf und fügt die Lösung von $1^1/_2$ Theilen Eisenvitriol zu; es wird mit etwas Salpetersäure oder Essigsäure versetzt, absetzen gelassen und filtrirt. Genauere Recepte s. bei Collodionpositiven. — Eisen-Entwickler mit Salpeter eignen sich nicht nur für Glaspositive, sondern auch für Negative, weil sie die Schatten sehr schön klar halten, z. B. 3 bis 4 Th. Eisenvitriol, 2 Th. Salpeter, 4 Th. Eisessig, 100 Th. Wasser und eventuell 2 Th. Alkohol (Vergl. Mariot, Phot. Corr. 1864. S. 62. Phot. Corr. 1870. S. 195).

215) Z. B. von Gaudin (Horn's Phot. Journ. 1854. II, S. 81; aus Lumière) und Schnauss mitgetheilt (Phot. Archiv. 1862. S. 157). — Vergl. Phot. News. 1873. S. 347.

216) S. Note 199 S. 161. — Legros empfahl in seiner „Encyclopädie phot." 1856 auf 100 cc Entwickler 1 Tropfen Schwefelsäure; ebenso Andere. Martin und dann Simpson machten aufmerksam, dass ein geringes Uebermass von Schwefelsäure schädlich sei, weil Lichter und Halbtinten wegen ihres ungefälligen Flimmerns in einander verschwimmen; besonders bei Negativen ist dies schädlich, weniger bei Positiven (Heinlein's Photographicon. 1864. S. 95). In neuerer Zeit brachte H. W. Vogel die Schwefelsäure wieder zur Anerkennung, indem er nur mit ganz wenig Schwefelsäure ansäuert, s. a. S. 160.

Essigsäure im Eisen-Entwickler wird für Negative meistens anderen Säuren vorgezogen[217]), weil sie kräftigere Schwärzen als Schwefelsäure und Salpetersäure gibt und eine angenehmere Farbe dem Silberniederschlage ertheilt.

Von den verschiedenen Säuren gibt Salpetersäure den weissesten Niederschlag, welche Farbe auch bei Gegenwart von freier Schwefelsäure entsteht; Essigsäure gibt ein gut deckendes bräunliches und Citronensäure ein dunkelschwarzes (bläulich-schwarzes) Bild[218]).

Ferner wurden verwendet: Citronensäure[219]), welche den Entwickler lange brauchbar erhält, und die Matrizen mehr blauschwarz färbt; Weinsäure, welche langsamer als Essigsäure entwickelt, aber mehr Intensität gibt[220]). — Ausserdem versuchte man: Ameisensäure[221]), welche leichter Schleier als andere Säuren gibt, aber als Beschleuniger angesehen wurde; Bernsteinsäure[222]), Borsäure[223]), Eisenvitriollösung gesättigt mit Stickoxyd[224]), ein wenig Oxalsäure[225]), Salicylsäure[226]), Gallussäure[227]) u. A.

Manche Metallsalze bewirken grössere Klarheit des Eisenvitriol-Ent-

217) Le Gray's Entwickler s. Note 199. — Bertsch war vermuthlich der Erste, welcher Essigsäure allein zum Ansäuern empfohlen und zwar 4 Th. Eisessig auf 100 Th. Entwickler (Bertsch's Photographie sur verre. 1852. S. 19). Gaudin (Horn's Journ. 1854. II, S. 81; aus La Lumière) zog diese Säure, weil sie kräftigere Schwärzen gibt, der Schwefel- und Salpetersäure vor.

218) Vergl. Phot. News. 1874. S. 186.

219) Es genügt davon die Hälfte der Essigsäure (Krone, Phot. Archiv. 1872. S. 112. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1863. Bd. 7, S. 91).

220) Renet (Horn's Phot. Journ. 1863. Bd. 20, S. 10 und 32) nimmt 5 Th. Eisenvitriol, 1½ Th. Weinsäure, 100 Th. Wasser. — Hudson schlug 1853 vor, zur Eisenvitriollösung Weinsäure und etwas Salpetersäure zu geben (Journ. Phot. Soc. London. 1853. Bd. 1, S. 139).

221) Diese Säure war schon um das Jahr 1853 zum Ansäuern des Eisenentwicklers verwendet (vergl. Sisson, Journ. Phot. Soc. London. 1853. Bd. 1, S. 151). Später lenkte Wortley (Phot. News. 1861. S. 396. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. Bd. 4, S. 156), welcher neben Ameisensäure auch Essigsäure anwendet, sowie Cooper und Godinus (Phot. Archiv. 1863. S. 172) u. A. die Aufmerksamkeit auf diesen Entwickler, welcher kürzere Exposition als Essigsäure gestatten soll. Ameisensäure fand wegen ihres Preises und der angeblichen Gefahr der Verschleierung wenig Eingang in die Praxis (vergl. Schnauss, Phot. Archiv. 1862. S. 72). — S. ferner Wortley (Kreutzer's Zeitschr. Phot. 1861. Bd. 4, S. 156; aus Phot. News); Monckhoven (Kreutzer's Zeitschr. Phot. 1864. Bd. 7, S. 81).

222) Schnauss (Phot. Archiv. 1866. S. 20; s. auch Archiv. 1867. S. 177).

223) Mackinlay (Journ. Phot. Soc. London. 1853. Bd. 1, S. 114. Horn's Journ. 1854. II, S. 99.

224) Soll nach Barker (Horn's Phot. Journ. 1854. II, S. 26) sehr gut für directe Positive sein und beschleunigend wirken.

225) Wobei sich oxalsaures Eisenoxydul bildet (Kroh's Rapid-Entwickler), das aber wegen seiner energischen Wirkung nur in ganz kleiner Quantität vorhanden sein darf.

226) Ein Gemisch von Eisenvitriol und ½ Procent Salicylsäure, mit etwas schwefeliger Säure befeuchtet wurde, 1880 als „Rapid-Entwicklungssalz" verkauft (s. des Verfassers Analyse Phot. Corresp. 1880).

227) Die tintenartige Flüssigkeit wird durch Salpetersäure oder Citronensäure aufgehellt (Liesegang, Phot. Archiv. 1861. S. 43, 67 und 91; von ihm selbst aufgegeben).

wicklers, wie besonders Kupfervitriol[228]) und auch Zinkvitriol[229]), Bittersalz[230]), Alaun[231]); ferner wurde versucht schwefelsaures Uranoxydul[232]) u. a.

Man suchte durch Verbindung eines organischen Stoffes mit dem Eisenentwickler Bilder von der Zartheit der Eisen-Entwicklung mit Kraft der Pyro-Entwickelung zu erhalten, denn das ausgeschiedene Silber färbt sich dann dunkler.

Eisenvitriol-Entwickler, welcher schwach verdickende organische Substanzen, wie Glycerin, Gelatine, Zucker etc. enthalten, bleiben länger klar, ohne sich zu trüben.

In dieser Hinsicht empfahl man: Milchzucker[233]), gewöhnlichen Zucker [Rohrzucker][234]), welcher grosse Brillanz und einen feinen Silberniederschlag gibt und deshalb nicht selten benutzt wurde; Gelatine gelöst unter Zusatz von Schwefelsäure[235]) oder Essigsäure[236]), Salpetersäure[237]), Aetzkali[238]) oder sog. Collocin, d. i. Gelatine gelöst in Schwefelsäure und mit Zink behandelt[239]), welche Lösung alle Säure in Eisen-Entwicklern gut

228) Baratti mischt Kupfervitriol in den Eisen-Entwickler nebst Essigsäure, Zucker-Gelatine etc. (Phot. Archiv. 1867. S. 12). Hughes verwendet 10 Th. Eisenvitriol, 5 Th. Kupfervitriol, 500 Th. Wasser ohne Säure (Phot. Archiv. 1868. S. 169), jedoch ist Zusatz von Essigsäure vortheilhaft. — Vergl. Edwards (Brit. Journ. 1871, S. 182. Phot. Archiv. 1871. S. 117). — Nach Eich werden die Matrizen zarter (Phot. Archiv. 1872. S. 111) dadurch.

229) Gulliver, Yearbook of Photography for 1874. S. 79. Phot. Mitth. 1874. S. 12. Archiv. 1879. S. 20.

230) Phot. Archiv. 1867. S. 20; 1868. S. 169. Bull. de l'Assoc. Belge Phot. Bd. 2, S. 68.

231) Phot. News. 1879. S. 187.

232) Dieses Salz wirkt für sich allein als Entwickler (s. dieses Werk 2. Theil, S. 31). — Als Zusatz zum Eisenentwickler empfohlen von Fabre (Bull. Assoc. Belge. 1879. Bd. 6, S. 199).

233) Kaiser. 1861 (Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. Bd. 4, S. 156). Harrison (Phot. Archiv. 1866. S. 384).

234) Empfohlen von Towler (Phot. Archiv. 1864. S. 498), welcher 3 g Zucker auf 100 ccm gewöhnlichen Eisenentwickler zusetzt. — Später besonders warm von Carey Lea empfohlen (Lea's Manual of Phot. 1869. Phot. Archiv. 1870. S. 226); oft wird die erste Einführung des Zuckers in den Entwickler, wie ich glaube irrthümlich, Lea zugeschrieben. — Zuerst scheint das Gemisch von Zucker in dem Eisenvitriol (unter dem falschen Namen „zuckerschwefelsaures Eisenoxydul") in England 1863 die Aufmerksamkeit erregt zu haben; Law verkaufte 1864 ein Gemisch von Zucker mit schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak (Phot. Mitth. 1864. Bd. 1, S. 77).

235) Carey Lea (Phot. Archiv. 1865. S. 258). Die meisten Photographen sowie Lea sättigten die freie Schwefelsäure durch Digeriren mit Eisenfeile oder neutralisirten mit Ammoniak und säuerten mit Essigsäure an (Cherril, Archiv. 1865. S. 332 u. A.). — Im fertigen Entwickler sind im Durchschnitt 0,5 bis 2 Proc. Gelatine und darüber enthalten.

236) Dieses Präparat ist einfacher als das vorige. Empfohlen von Hughes (Phot. Archiv. 1865. S. 332 und 387), Davanne (Archiv. 1866. S. 211). Man löst z. B. 1 bis 2 g Gelatine nebst wenig Wasser in 8 g Eisessig und vermischt es mit 15 bis 20 g Eisenvitriol gelöst in 300 cc Wasser. — Vergl. Székely (Phot. Corr. 1865. Bd. 3, S. 8).

237) Towler (Phot. Archiv. 1867. S. 262).

238) Fälschlich „Glycocoll-Entwickler" genannt. Z. B. Bienert (Phot. Archiv. 1866. S. 393), Bardwell (Archiv. 1870. S. 240) u. A. Selbstverständlich wird die Lösung nachher angesäuert.

239) Carey Lea (Phot. Archiv. 1876. S. 78). Man löst 170 g Gelatine in einer Mischung von 280 cc Wasser und 187 cc Schwefelsäure; nach erfolgter Lösung wird mit 375 cc Wasser verdünnt, 2 Stunden in einem Kolben im Wasserbade gekocht, dann 30 g granulirtes Zink zugesetzt und noch $1^1/_2$ Stunden digerirt. Auf

Essigsäure im Eisen-Entwickler wird für Negative meistens anderen Säuren vorgezogen[217]), weil sie kräftigere Schwärzen als Schwefelsäure und Salpetersäure gibt und eine angenehmere Farbe dem Silberniederschlage ertheilt.

Von den verschiedenen Säuren gibt Salpetersäure den weissesten Niederschlag, welche Farbe auch bei Gegenwart von freier Schwefelsäure entsteht; Essigsäure gibt ein gut deckendes bräunliches und Citronensäure ein dunkelschwarzes (bläulich-schwarzes) Bild[218]).

Ferner wurden verwendet: Citronensäure[219]), welche den Entwickler lange brauchbar erhält, und die Matrizen mehr blauschwarz färbt; Weinsäure, welche langsamer als Essigsäure entwickelt, aber mehr Intensität gibt[220]). — Ausserdem versuchte man: Ameisensäure[221]), welche leichter Schleier als andere Säuren gibt, aber als Beschleuniger angesehen wurde; Bernsteinsäure[222]), Borsäure[223]), Eisenvitriollösung gesättigt mit Stickoxyd[224]), ein wenig Oxalsäure[225]), Salicylsäure[226]), Gallussäure[227]) u. A.

Manche Metallsalze bewirken grössere Klarheit des Eisenvitriol-Ent-

217) Le Gray's Entwickler s. Note 199. — Bertsch war vermuthlich der Erste, welcher Essigsäure allein zum Ansäuern empfohlen und zwar 4 Th. Eisessig auf 100 Th. Entwickler (Bertsch's Photographie sur verre. 1852. S. 19). Gaudin (Horn's Journ. 1854. II, S. 81; aus La Lumière) zog diese Säure, weil sie kräftigere Schwärzen gibt, der Schwefel- und Salpetersäure vor.

218) Vergl. Phot. News. 1874. S. 186.

219) Es genügt davon die Hälfte der Essigsäure (Krone, Phot. Archiv. 1872. S. 112. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1863. Bd. 7, S. 91).

220) Renet (Horn's Phot. Journ. 1863. Bd. 20, S. 10 und 32) nimmt 5 Th. Eisenvitriol, 1½ Th. Weinsäure, 100 Th. Wasser. — Hudson schlug 1853 vor, zur Eisenvitriollösung Weinsäure und etwas Salpetersäure zu geben (Journ. Phot. Soc. London. 1853. Bd. 1, S. 139).

221) Diese Säure war schon um das Jahr 1853 zum Ansäuern des Eisenentwicklers verwendet (vergl. Sisson, Journ. Phot. Soc. London. 1853. Bd. 1, S. 151). Später lenkte Wortley (Phot. News. 1861. S. 396. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. Bd. 4, S. 156), welcher neben Ameisensäure auch Essigsäure anwendet, sowie Cooper und Godinus (Phot. Archiv. 1863. S. 172) u. A. die Aufmerksamkeit auf diesen Entwickler, welcher kürzere Exposition als Essigsäure gestatten soll. Ameisensäure fand wegen ihres Preises und der angeblichen Gefahr der Verschleierung wenig Eingang in die Praxis (vergl. Schnauss, Phot. Archiv. 1862. S. 72). — S. ferner Wortley (Kreutzer's Zeitschr. Phot. 1861. Bd. 4, S. 156; aus Phot. News); Monckhoven (Kreutzer's Zeitschr. Phot. 1864. Bd. 7, S. 81).

222) Schnauss (Phot. Archiv. 1866. S. 20; s. auch Archiv. 1867. S. 177).

223) Mackinlay (Journ. Phot. Soc. London. 1853. Bd. 1, S. 114. Horn's Journ. 1854. II, S. 99.

224) Soll nach Barker (Horn's Phot. Journ. 1854. II, S. 26) sehr gut für directe Positive sein und beschleunigend wirken.

225) Wobei sich oxalsaures Eisenoxydul bildet (Kroh's Rapid-Entwickler), das aber wegen seiner energischen Wirkung nur in ganz kleiner Quantität vorhanden sein darf.

226) Ein Gemisch von Eisenvitriol und ½ Procent Salicylsäure, mit etwas schwefeliger Säure befeuchtet wurde, 1880 als „Rapid-Entwicklungssalz" verkauft (s. des Verfassers Analyse Phot. Corresp. 1880).

227) Die tintenartige Flüssigkeit wird durch Salpetersäure oder Citronensäure aufgehellt (Liesegang, Phot. Archiv. 1861. S. 43, 67 und 91; von ihm selbst aufgegeben).

wicklers, wie besonders Kupfervitriol[228]) und auch Zinkvitriol[229]), Bittersalz[230]), Alaun[231]); ferner wurde versucht schwefelsaures Uranoxydul[232]) u. a.

Man suchte durch Verbindung eines organischen Stoffes mit dem Eisenentwickler Bilder von der Zartheit der Eisen-Entwicklung mit Kraft der Pyro-Entwickelung zu erhalten, denn das ausgeschiedene Silber färbt sich dann dunkler.

Eisenvitriol-Entwickler, welcher schwach verdickende organische Substanzen, wie Glycerin, Gelatine, Zucker etc. enthalten, bleiben länger klar, ohne sich zu trüben.

In dieser Hinsicht empfahl man: Milchzucker[233]), gewöhnlichen Zucker [Rohrzucker][234]), welcher grosse Brillanz und einen feinen Silberniederschlag gibt und deshalb nicht selten benutzt wurde; Gelatine gelöst unter Zusatz von Schwefelsäure[235]) oder Essigsäure[236]), Salpetersäure[237]), Aetzkali[238]) oder sog. Collocin, d. i. Gelatine gelöst in Schwefelsäure und mit Zink behandelt[239]), welche Lösung alle Säure in Eisen-Entwicklern gut

228) Baratti mischt Kupfervitriol in den Eisen-Entwickler nebst Essigsäure, Zucker-Gelatine etc. (Phot. Archiv. 1867. S. 12). Hughes verwendet 10 Th. Eisenvitriol, 5 Th. Kupfervitriol, 500 Th. Wasser ohne Säure (Phot. Archiv. 1868. S. 169), jedoch ist Zusatz von Essigsäure vortheilhaft. — Vergl. Edwards (Brit. Journ. 1871, S. 182. Phot. Archiv. 1871. S. 117). — Nach Eich werden die Matrizen zarter (Phot. Archiv. 1872. S. 111) dadurch.

229) Gulliver, Yearbook of Photography for 1874. S. 79. Phot. Mitth. 1874. S. 12. Archiv. 1879. S. 20.

230) Phot. Archiv. 1867. S. 20; 1868. S. 169. Bull. de l'Assoc. Belge Phot. Bd. 2, S. 68.

231) Phot. News. 1879. S. 187.

232) Dieses Salz wirkt für sich allein als Entwickler (s. dieses Werk 2. Theil, S. 31). — Als Zusatz zum Eisenentwickler empfohlen von Fabre (Bull. Assoc. Belge. 1879. Bd. 6, S. 199).

233) Kaiser. 1861 (Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. Bd. 4, S. 156). Harrison (Phot. Archiv. 1866. S. 384).

234) Empfohlen von Towler (Phot. Archiv. 1864. S. 498), welcher 3 g Zucker auf 100 ccm gewöhnlichen Eisenentwickler zusetzt. — Später besonders warm von Carey Lea empfohlen (Lea's Manual of Phot. 1869. Phot. Archiv. 1870. S. 226); oft wird die erste Einführung des Zuckers in den Entwickler, wie ich glaube irrthümlich, Lea zugeschrieben. — Zuerst scheint das Gemisch von Zucker in dem Eisenvitriol (unter dem falschen Namen „zuckerschwefelsaures Eisenoxydul") in England 1863 die Aufmerksamkeit erregt zu haben; Law verkaufte 1864 ein Gemisch von Zucker mit schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak (Phot. Mitth. 1864. Bd. 1, S. 77).

235) Carey Lea (Phot. Archiv. 1865. S. 258). Die meisten Photographen sowie Lea sättigten die freie Schwefelsäure durch Digeriren mit Eisenfeile oder neutralisirten mit Ammoniak und säuerten mit Essigsäure an (Cherril, Archiv. 1865. S. 332 u. A.). — Im fertigen Entwickler sind im Durchschnitt 0,5 bis 2 Proc. Gelatine und darüber enthalten.

236) Dieses Präparat ist einfacher als das vorige. Empfohlen von Hughes (Phot. Archiv. 1865. S. 332 und 387), Davanne (Archiv. 1866. S. 211). Man löst z. B. 1 bis 2 g Gelatine nebst wenig Wasser in 8 g Eisessig und vermischt es mit 15 bis 20 g Eisenvitriol gelöst in 300 cc Wasser. — Vergl. Székely (Phot. Corr. 1865. Bd. 3, S. 8).

237) Towler (Phot. Archiv. 1867. S. 262).

238) Fälschlich „Glycocoll-Entwickler" genannt. Z. B. Bienert (Phot. Archiv. 1866. S. 393), Bardwell (Archiv. 1870. S. 240) u. A. Selbstverständlich wird die Lösung nachher angesäuert.

239) Carey Lea (Phot. Archiv. 1876. S. 78). Man löst 170 g Gelatine in einer Mischung von 280 cc Wasser und 187 cc Schwefelsäure; nach erfolgter Lösung wird mit 375 cc Wasser verdünnt, 2 Stunden in einem Kolben im Wasserbade gekocht, dann 30 g granulirtes Zink zugesetzt und noch $1^1/_2$ Stunden digerirt. Auf

zu ersetzen vermag. Ferner Glycerin[240]), Albumin[241]) und viele, grossentheils ganz zwecklose Zusätze, wie Nitroglycerin[242]), Carbolsäure[243]), Nitrogelatine[244]), essigsaures Morphin[245]), welches die Reduction beschleunigt, Wasserglas, Essigäther, Salpeteräther, Caramel, Zimmtöl, Aepfelmost, Traubensaft, Gersten-Absud von Gerste oder Eschenrinde, Sauerkraut etc. Ferner eine Lösung von Baumwolle, Stärke, Gummi, Mehl oder Oelen in Schwefelsäure und dann mit Eisen gesättigt[246]) u. A.

C. Der Pyrogallol-Entwickler.

Die Entwickelung mit saurer Pyrogallol-Lösung ist bei nassen Collodionplatten kaum mehr im Gebrauch; sie gestattet keine so kurze Belichtung und gibt starke Intensität und grosse Contraste, was namentlich bei Jodcollodion, weniger bei Jodbromcollodion hervortritt (Hardwich), weshalb dieser Entwickler für Stichreproductionen brauchbar ist.

Auch die reducirende Wirkung des Pyrogallols (Pyrogallussäure) auf Silbernitrat muss durch Zusatz von Säuren, ähnlich wie bei Eisenvitriol, gehindert werden, weshalb schon Archer 1851 den Zusatz von Essigsäure empfahl[247]), ebenso wie Bingham[248]); ersterer theilte auch mit, dass Zusatz von Salpetersäure die Farbe des Silberniederschlages weisser macht.

Im Jahre 1855 untersuchten Girard und Davanne[249]) die Wirkung verschiedener Säuren im Pyro-Entwickler für nasse Platten und fanden: Schwefelsäure, Salpetersäure, Ueberchlorsäure gaben dünne (mitunter graue) Bilder; arsenige Säure intensive Schwärze; Essigsäure, Citronensäure, Apfelsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure wirken gut; weniger gut Ameisensäure, noch weniger Benzoësäure, Camphersäure, Gallussäure[250]), während Borsäure und Tannin wenig Effect machen.

Der Pyrogallol-Entwickler hat folgende practische Zusammensetzung:

	Monckhoven	Hardwich	Barreswil und Davanne
Pyrogallol	1 Theil	1 Theil	1 Theil
destill. Wasser . . .	300 „	480 „	250 „
Eisessig	30 „	20 „	20 „

100 cc 5 bis Proc. Eisenvitriollösung kommt 1 Tropfen der Flüssigkeit und sonst keine Säure.

240) Hughes nimmt auf 500 Th. Entwickler 1 Th. Glycerin (Phot. Archiv. 1872. S. 8; aus Yearbook of Phot.).

241) Fitzgibbon (Phot. Archiv. 1866. S. 215; aus Humphrey's Phot. Journ.). — Dunmore (Phot. Corresp. 1874. S. 232 aus Brit. Journ.).

242) Bottone.

243) Kaiser, Phot. Archiv. 1867. S. 65.

244) Falscher Name für eine wässerige mit Salpetersäure gekochte Gelatinelösung; empfohlen von Towler (Phot. Archiv. 1867 S. 264 und 268).

245) Essigsaures Morphin ist für sich allein ein Entwickler (De Roth, Phot. Archiv. 1867. S. 233). — Krüger empfahl es zum Eisenvitriol-Entwickler nebst Essigsäure zuzusetzen (Phot. Archiv. 1872. S. 190).

246) Ferry (Phot. Archiv. 1867. S. 152).

247) La Lumière. 1851. S. 115. Seine Vorschrift war: 1 Th. Pyrogallol, 480 Th. Wasser und 60 Th. Eisessig.

248) Technologiste. 1852. S. 583.

249) Bullet. Soc. franç. Phot. 1855. Journ. Phot. Soc. London. 1854. Bd. 2, S. 217.

250) Gemische von Pyrogallol und Gallussäure wirken langsamer als ersteres allein. Z. B. 1 Th. Pyrogallol, 1 Th. Gallussäure, 3 Th. Citronensäure, 480 Th. Wasser kann als langsam wirkender Landschaftsentwickler benützt werden.

Man kann die 30 Theile Eisessig in dieser Formel auch durch 1 Theil Citronensäure[251]) und 10 bis 20 Theile Alkohol ersetzen; die Negative erhalten dadurch eine bläuliche Färbung, die mehr Licht durchgehen lässt, während die mit Essigsäure erhaltenen Negative bräunlich sind. Es wurden noch viele Abänderungen des Pyro-Entwicklers versucht[252]). Steigerung der Concentration kürzt die Belichtungszeit ab[253]).

Durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft beginnt in der Pyrogallollösung eine langsame Zersetzung. Sie bekommt nach Verlauf einiger Wochen, ja zuweilen sogar nach einigen Stunden, eine bräunliche Färbung. So lange sie klar bleibt, ist sie auch in diesem Zustande noch brauchbar; wenn sie aber undurchsichtig und trübe wird, muss sie verworfen werden.

Die einmal gebrauchte Pyro-Lösung darf niemals zum zweiten Male gebraucht werden.

Gemische von Pyrogallol und Eisenvitriol mit entsprechendem Säurezusatz, welche energischer wirken sollten, haben sich nicht bewährt[254]), so wenig wie Zusatz von Alaun, salpetersaurer, essigsaurer oder schwefelsaurer Thonerde[255]) oder Kupfervitriol[256]).

V. Beurtheilung ob die Expositionszeit richtig war.

Das Abschätzen der Aufnahmezeit bildet, wie wir schon bemerkt haben, eine der Hauptschwierigkeiten in der Photographie. Wenn ein Gegenstand kräftig beleuchtet ist, oder active Farben neben inactiven besitzt, z. B. Roth ueben Blau, muss man nothwendigerweise nach dem schon früher ausgesprochenen Grundsatze länger belichten (siehe Seite 60 und 116 im 1. Theil und S. 41 im 2. Theil dieses Werkes).

Nichts desto weniger gibt es eine Grenze, sowohl für die Ueberexposition als für die Unterexposition, die man erst nach dem Entwickeln oder sogar erst nach dem Fixiren erkennt.

Wenn die Exposition allzu kurz war, entwickeln sich kaum die hellen Partien des Negativs, und in den Schatten erhält man niemals deutliche Details. So lange man dann auch die Wirkung des Hervorrufers fortsetzen mag, es kommt kein Bild zu Stande. In diesem Falle muss man ein neues Bild aufnehmen. Zu schwache (dünne) Negative kann

251) Pyrogallol-Entwickler mit Citronensäure bleibt nach dem Vermischen mit Silberlösung länger klar als der mit Essigsäure. Erstere verhindert auch das Solarisiren und die Verschleierung besser.

252) Pyrogallol mit Weinsäure, welche grosse Klarheit in den Weissen gibt s. Laborde, (La Lumière. 2. April 1853); — mit Ameisensäure (Maxwell Lyte, Journ. Phot. Soc. London. Bd. 1, S. 116. Claudet, Kreutzer's Zeitschr. Phot. 1862. Bd. 6, S. 65).

253) Man kann das Verhältniss von Pyrogallol zu Wasser auf 5 : 100 steigern und erhält damit bei sehr kurzer Exposition weiche Bilder (Liesegang Phot. Archiv. 1868. S. 94).

254) Schon empfohlen von Archer (Athenaeum; auch Humphrey's Journ. 1852. Bd. 4, S. 9), Gaudin (Humphrey's Journ. 1852. Bd. 4, S. 236), Knott (Journ. Phot. Soc. London. 1853. Bd. 1, S. 115). Tunny mischte eine Lösung von 15 Th. Eisenvitriol in 480 Th. Wasser mit einer Lösung von 2 Th. Pyrogallussäure in 480 Th. Wasser und setzte soviel Citronensäure zu, bis der entstandene Niederschlag sich wieder auflöste (Brit. Journ. of Phot. 1861. Phot. Monatsbl. 1862. Bd. 1, S. 62).

255) Laborde (Phot. Archiv. 1863. S. 176; aus Bull. Soc. franç.).

256) Lorenz (Brit. Journ. Phot. 1871. S. 157, 167, 177, 179).

man verstärken, sobald sie genug Zeichnung in den Schatten besitzen. Es ist dabei leicht einzusehen, dass die Verstärkung nicht bei solchen Bildern anwendbar ist, welche aller Kraft in den Schatten entbehren, sondern nur bei denjenigen, wo die Unterexposition keine allzu grosse war.

Wenn im Gegentheil die Exposition zu lange dauerte, erscheint das Negativ grau und einförmig (solarisirt); die Schwärzen haben keine Kraft und ein grauer Schleier überdeckt alle Theile des Bildes. Die Entwickelung geht dann sehr rasch vor sich, aber das Bild ist nicht zu gebrauchen.

Wir können auf diesen Punkt nicht dringend genug aufmerksam machen, weil von der grösseren oder geringeren Kenntniss desselben zum grossen Theile der künstlerische Werth eines Bildes abhängt.

VI. Das Verstärken vor dem Fixiren.

Zeigen die Negative alle Details in den Schatten, sind sie aber zu dünn, so geben sie monotone graue Abdrücke. Man muss dann die Verstärkung vornehmen, die vor oder nach dem Fixiren erfolgen kann.

Die Verstärkung vor dem Fixiren ist eigentlich eine fortgesetzte Entwickelung und muss somit in der Dunkelkammer geschehen. Fehlt es den Bildern an Kraft, so giesst man frischen Entwickler auf, welchem man etwas Silbernitratlösung zugesetzt hat[257]); dadurch vermehren sich die Contraste zwischen Licht und Schatten.

Man kann zu dem gewöhnlichen Eisenentwickler gleich viel einer Lösung von 2 Th. Silbernitrat, 3 Th. Citronensäure, 2 bis 3 Th. Alkohol, 100 Th. Wasser zusetzen[258]). Dieser Verstärker kann unmittelbar auf die mit Eisen hervorgerufenen Negative (ohne abzuspülen) aufgegossen werden.

Der Verstärker mit Eisenvitriol trübt sich rasch[259]) und gibt leicht in der Hand des Ungeübten zu einem körnigen Niederschlag Veranlassung.

Pyrogallol arbeitet langsamer und sicherer, setzt nicht so leicht einen körnigen Niederschlag ab (vergl. S. 155) und gibt einen dichteren Niederschlag, dessen Farbe besser deckt. Wendet man den Pyro-Verstärker nach dem Hervorrufen mittelst Eisen an, so muss man die Eisenlösung gut abspülen. Hierauf löst man

	I.	II.
Pyrogallol . . .	1 gr	1 gr
Wasser	300 ccm	300 ccm
Eisessig	30 ccm	—
Citronensäure . .	—	$1 - 1^1/_2$ gr

und fügt zu der Lösung I. oder II. einige Tropfen (bis das gleiche Volumen) einer 2procentigen Silbernitratlösung zu[260]). Das Gemisch wird sofort aufgegossen und man lässt es durch fortwährendes Bewegen der Platte herum-

257) Diese Beobachtung machte schon Archer 1851 (La Lumière. 1851. S. 114), Montizon (Journ. Phot. Soc. London 1853. Bd. 1, S. 24) u. A.

258) Nach H. W. Vogel (Lehrb. d. Phot. 1878. S. 287).

259) Ist das Eisenvitriol mit Citronensäure oder Weinsäure angesäuert, so hält er sich länger klar als wenn er mit Essigsäure angesäuert wurde. Blanchard empfiehlt als Eisenlösung: 1 Th. Eisenvitriol, 2 Th. Citronensäure und 100 Th. Wasser (Phot. News. 1863. Phot. Mitth. Bd. 1, S. 5; Bd. 4, S. 33). — Ueber die Farbe des reducirten Silbers s. S. 163.

260) Oder ein altes Negativ-Silberbad, welches mit dem 4- bis 5fachen Vol. Wasser verdünnt und filtrirt wurde. Jedoch kann ein solches Punkte im Bild geben, sobald sich Jodsilber während der Verstärkung ausscheidet.

fliessen, bis die gewünschte Dichte erreicht ist; trübt sich das Gemisch früher, so giesst man es ab und trägt ein neues auf. Die saure Pyrogallol-Lösung hält sich mehrere Wochen lang. Man wäscht und schreitet zum Fixiren.

VII. Das Fixiren.

Durch das Fixiren wird das unveränderte Jodsilber oder Bromsilber mittelst Cyankalium oder unterschwefligsaurem Natron (Fixirnatron) entfernt.

Man löst I. 1 Theil Cyankalium in 20 Theilen Wasser oder II. 1 Theil Fixirnatron in 3 bis 5 Theilen Wasser auf.

Die letztere Lösung verdient im Allgemeinen den Vorzug, weil sie die Halbtöne des Bildes nicht angreift und nicht giftig ist, aber sie verlangt ein sorgfältiger ausgeführtes Abwaschen; sie ertheilt dem Silberniederschlag eine gelbliche Farbe.

Die unterschwefligsaure Natronlösung muss in einer tiefen Schale in einem abgelegenen Winkel des Ateliers aufbewahrt werden, weil der kleinste Tropfen, welcher zufällig in das Silberbad kommen könnte, dasselbe verdirbt.

Das Cyankalium ist ein heftiges Gift, doch steht es fest, dass man sich an die Wirkungen desselben gewöhnen kann. Deshalb ist bei Verwendung dieser Substanz die grösste Vorsicht dringend anzurathen, zumal wenn man leichte Verletzungen an den Händen hat. Glücklicherweise genügen für photographische Zwecke ziemlich verdünnte Lösungen.

Die Cyankaliumlösung wird über die Platte gegossen[261]; sie wirkt binnen 3 bis 4 Secunden. Dann muss man sofort abwaschen, sonst greift sie die zarten Halbschatten an, was namentlich bei ganz frischer Lösung zu fürchten ist. Dagegen wird ein leichter Schleier ganz weggenommen.

Das Cyankaliumlösung wäscht sich aus den Platten viel leichter aus, als Fixirnatron. Jedenfalls muss schliesslich unter fliessendem Wasser (einer Brause etc., s. I. Theil dieses Werkes S. 516, Fig. 541 und 542) bestens gewaschen werden, wenn die Negative beständig bleiben sollen[262].

Andere Fixirmittel, welche empfohlen wurden, z. B. Schwefelcyanammonium[263], unterschwefligsaures Ammoniak[264], haben sich nicht bewährt.

Wenn das Bild nur schwach gekommen ist, benutzt man weder Fixirnatron noch Cyankalium, sondern man benimmt dem Jodsilber[265] die Lichtempfindlichkeit, statt es zu entfernen. Schon durch mehrmaliges Waschen wird die Lichtempfindlichkeit merklich geschwächt, vollständig zerstört aber

261) Eintauchen der Platte in eine mit Cyankaliumlösung gefüllte Cuvette ist der Gesundheit zuträglicher.

262) Das Fixirnatron kann später herauskrystallisiren und sogar die Lackschicht sprengen.

263) Vorgeschlagen von Meynier 1863 zum Fixiren von Collodion-Negativen und Papierbildern. Für erstere soll die Lösung mindestens 30procentig sein (Phot. Archiv. 1863. S. 105). Belitzki verwendete sogar 50 bis 80procentige Lösungen. (Bull. Soc. franç. Kreutzer's Zeitschr. 1863. Bd. 7, S. 118). Schwefelcyanammonium wirkt langsamer als Cyankalium, greift aber die zarten Schatten nicht an. Aehnlich wirkt Schwefelcyankalium.

264) Dargestellt durch Fällen von unterschwefligsaurem Natron mittelst Chlorbaryum und Zersetzen des entstandenen Barytsalzes mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Ammoniak. Das unterschwefligsaure Ammoniak soll rascher fixiren als das Natronsalz (Spiller, Phot. Archiv. 1868. S. 62).

265) NB. Dies gilt nur für Jodsilber; Chlor- und Bromsilber färben sich dunkel.

durch Eintauchen der Platte in eine Lösung von Bromkalium (1 : 40) oder schwefelsaurem Eisenoxyd (1 : 500) oder Seesalz (gesättigt), was schon lange bekannt ist[266]). Man wäscht dann und trocknet.

VIII. Das Verstärken nach dem Fixiren.

Erst nach dem Fixiren kann man mit grösserer Sicherheit bestimmen, ob ein Negativ den zum Copiren nöthigen Grad der Dichte hat. Deshalb wird häufig das Negativ erst jetzt verstärkt oder im entgegengesetzten Falle abgeschwächt.

Für Porträte und Landschaften dürfen die Weissen im Negativ nicht ganz undurchsichtig sein, sonst erscheinen die Copien hart und kreidig; man wendet am besten die Silber-Verstärkung an. Dagegen soll bei Negativen von Zeichnungen, Drucken, Stichen etc. die Deckung sehr vollständig sein, wofür sich am besten Quecksilber-Verstärkungen eignen.

Man beachte, dass bei schleierigen Negativen sich auch der „Schleier" verstärkt und sie dann unbrauchbar werden; soll ein Negativ ausgiebig verstärkt werden, so muss es möglichst klar und rein sein.

A. Die Verstärkung mit Silber.

Hierzu eignet sich am besten dieselbe Verstärkung, wie wir sie S. 168 als anwendbar vor dem Fixiren beschrieben haben. Es muss der Fixirer aber sorgfältigst ausgewaschen werden, da Fixirnatron Flecken geben würde.

Für Porträte, Landschaften und Halbtonbilder ist sie von Allen die geeignetste. Man benutzt meistens Pyrogallol und Citronensäure nebst etwas Silbernitrat. Gallussäure an Stelle der Pyrogallussäure wirkt sicher aber viel langsamer[267]).

Es gelingt die Silberverstärkung auch gut, wenn man die fixirten Negative wäscht und durch Uebergiessen mit Jodtinctur (s. S. 172) in Jodsilber überführt, hierauf wäscht und mit Silber verstärkt[268]). Diese Methode ist im Allgemeinen wenig gebräuchlich.

B. Die Verstärkung mit Quecksilberchlorid.

Es war schon von Archer 1851 angegeben, dass Collodionbilder durch Einwirkung von Quecksilberchloridlösung sich weiss färben und undurchsichtig werden. Es bildet sich nach der Gleichung

$$Ag + HgCl_2 = AgCl + HgCl$$

Chlorsilber und Quecksilberchlorür (Calomel), welches sich an den Bildstellen als weisser unlöslicher Niederschlag anlegt. Dieser weisse Niederschlag, welcher, trotzdem er wenig durchsichtig ist, viel chemisch wirksame Strahlen durchlässt, muss gelb, braun oder schwarz gefärbt werden, damit er beim Copiren genügend deckt.

266) Le Gray (Photographie. 1852. S. 106. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1855. S. 13); Barreswil und Davanne (Phot. Chemie. 1863. S. 196) u. A.

267) Empfohlen zuerst für Collodion von Bertsch (Photographie sur verre. 1852. S. 21), welcher Gallussäure-Verstärkung aber vor dem Fixiren anwandte, während Barreswil und Davanne Pyrogall und Gallussäure mischten, um eine langsamere Wirkung als mit Pyro allein zu erzielen (Phot. Chemie. 1863. S. 191). Vergl. Jastrzembski's Gallus-Verstärkung für Gelatineplatten.

268) Empfohlen von Barreswil und Davanne (Handb. d. Phot. 1854. S. 90); Towler (The Silver Sunbeam. 1864. S. 147. Phot. Archiv. 1864. S. 498).

Man wäscht das Negativ von Fixirnatron gut aus, sonst bilden sich gelbbraune Flecken von Schwefelquecksilber, und legt das Negativ in eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid oder übergiesst es damit. Nasse Schichten verstärken sich rascher als getrocknete. Die Lösung ist entweder gesättigt oder verdünnt (z. B. 2 bis 3 Th. Sublimat auf 100 Th. Wasser). Zusatz von etwas Salzsäure (2 bis 3 Tropfen pro 100 ccm) — was schon Archer empfahl — bewirkt grössere Klarheit. Das weisse Negativ wird nun gewaschen und hierauf entweder durch Uebergiessen mit Ammoniak[269]), oder Schwefelwasserstoff[270]), oder Schwefelammonium[271]), oder unterschwefligsaurem Natron[272]), oder Cyankalium[273]) geschwärzt oder mittelst Jodkalium[274]) oder Jodkalium und Ammoniak[275]) gelbbraun oder mittelst Murexid[276]) purpurroth gefärbt. Am gebräuchlichsten ist die Färbung mit Ammoniak, wobei Zartheit der die Matrize gut gewahrt bleibt, also auch für Landschaften und Gemälde anwendbar ist; und jene mit Jodkalium, wobei ausserordentlich grosse Dichte erreicht wird, aber die Halbtöne verloren gehen (für Kupferstiche etc. geeignet).

Man kann auch die Quecksilberchlorid-Verstärkung mit der Silberverstärkung combiniren, indem man das in Quecksilberchlorid-Lösung gebadete und gewaschene Negativ mit Pyro und Silber (nach S. 168) verstärkt.

Wenn ein Collodion-Negativ bedeutend mit Quecksilber (oder auch mit Bleisalzen etc.) verstärkt wurde, so kommt es vor, dass beim Trocknen die Schicht zerreisst und ganz oder theilweise abblättert. Man trockne deshalb die Platten langsam (und nicht in der Wärme) oder, was das Beste ist, man übergiesse solche Platten so lange sie noch feucht sind mit einer geklärten Lösung von Gummi arabicum (1 : 10 bis 1 : 15[277]), trockne und lackire.

C. Die Verstärkung mit Quecksilberjodid.

Man übergiesst das Negativ mit einer Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium, welche man am besten in der Weise darstellt, dass man zu einer Quecksilberchloridlösung so lange Jodkaliumlösung hinzufügt, bis der Anfangs entstandene rothe Niederschlag von Quecksilberjodid sich im Ueberschuss von Jodkalium wieder auflöst.

269) Als Erfinder dieser Methode gilt Lespiault (s. Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 91). Das Ammoniak kann bis 1 : 10 mit Wasser verdünnt werden.

270) Zuerst wohl von Donny empfohlen (Journ. Phot. Soc. London. 1854. Bd. 1, S. 186).

271) Schon von Robberts empfohlen (Journ. Phot. Soc. London. 1854. Bd. 2, S. 55).

272) Z. B. schon von Archer, Le Gray (Phot. 1854. S. 143), Buckler (Journ. Phot. Soc. London. Bd. 2, S. 206. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1855. S. 10) verwendet.

273) Starke Cyankaliumlösungen fressen das Bild an. Gut verstärkend wirkt nur Cyankalium, gesättigt mit Cyansilber.

274) Erfunden von Maxwel Lyte 1853 (Journ. Phot. Soc. London. 1853. Bd. 1, S. 128). Paul theilte 1854 mit, dass diese Verstärkung durch Behandeln mit Cyankalium allmählig wieder geschwächt werden kann (Journ. Phot. Soc. London. 1854. Bd. 1, S. 212).

275) Jodkalium und Ammoniak bewirkt ein dunkleres Braun als Jodkalium allein; auch scheint die Verstärkung beständiger.

276) Carey Lea (Phot. Archiv. 1865. S. 184).

277) Schon von Sternberg (Anleitung zur Phot. 1863. S. 65) u. A. empfohlen.

Das mit dieser Lösung übergossene (zuvor fixirte und gewaschene) Negativ wird unter Bildung von Jodsilber- und Quecksilberjodür schwarzbraun und dicht, wobei es aber harmonischer verstärkt als wenn man die Quecksilberchlorid- und Jodkaliumlösung nach einander wirken lässt (s. S. 171). Diese Methode ist schon seit mehr als 20 Jahren beliebt[278]). Man wendet sie wohl nur für Reproductionen von Karten und Stichen etc. an; sie eignet sich aber hierzu vortrefflich und ist sehr gebräuchlich.

Man löst 1 Th. Quecksilberchlorid in 100 Th. Wasser und andererseits 3 Th. Jodkalium in 100 Th. Wasser und mischt beide Lösungen. Der Verstärker ertheilt dem Negativ eine braune Farbe, die durch nachfolgendes Behandeln mit Ammoniak noch dunkler und dichter wird und zugleich die Verstärkung beständiger macht.

Für Collodion-Negative ist auch der Edwards'sche Verstärker, welcher ursprünglich für Gelatine-Emulsionsplatten angegeben wurde, geeignet[279]). Man mischt 4 Th. Quecksilberchlorid gelöst in 200 Th. Wasser mit 6 Th. Jodkalium gelöst in 65 cc Wasser, wodurch ein rother Niederschlag von Quecksilberjodid entsteht, welchen man durch Zusatz von 8 Th. Fixirnatron in 65 Th. Wasser löst. Diese Lösung verstärkt (ohne Benutzung einer anderen nachträglich aufzugiessenden) bräunlich und ziemlich modullirt.

Die mit Jodquecksilber verstärkten Negative gehen beim Firnissen mit Schellack stark zurück; um dem vorzubeugen, überzieht man sie vor dem Trocknen mit Gummi arabicum-Lösung [1 : 15][280]).

D. Combinationen der Quecksilber-Verstärkung

mit anderen Verstärkungsmethoden haben immer nur die Erreichung sehr dichter Matrizen (für Landkarten etc.) zum Zwecke. Hierher gehört:

a) Behandeln mit Quecksilberchlorid-Lösung oder besser Quecksilberjodid (S. 171), Waschen und folgendes Verstärken mit Pyro und Silbernitrat[281]), wie dasselbe S. 168 angegeben ist. Besonders die letzte Manier gibt gute Stich-Reproductionen.

b) Behandeln mit Quecksilberchlorid und folgendem Uebergiessen mit ammoniakalischer Pyrogallol-Lösung, wie selbe zum Entwickeln von Emulsionsplatten dient[282]). Dadurch entsteht eine kräftige Verstärkung, bestehend aus reducirtem Silber und Quecksilber.

E. Verstärkung durch Ueberführung in Schwefelsilber.

Diese Methode gibt eine ganz beständige Verstärkung, allerdings nicht zart genug für Porträte etc., aber gut für Stichreproductionen, wenn auch nicht so ausgiebig als die Quecksilber-Verstärkung.

Man führt das Negativ durch Baden in 1 Th. Jod, 2 Th. Jodkalium und 200 Wasser in Jodsilber — oder durch Baden in 3 Th. Kaliumbichromat,

278) Wenn sie auch Blanchard wohl nicht zuerst angab, hob er doch 1861 die Vorzüge klar hervor (Phot. News. 1861. S. 150. Kreutzer's Zeitschr. (Phot. 1861. Bd. 4, S. 35).

279) Vergl. Eder's Theorie und Praxis der Phot. mit Bromsilbergelatine. 1883. 2. Aufl. S. 169 und das betreffende Capitel dieses Werkes.

280) Liesegang, Die Collodion-Verfahren. 1884. S. 98.

281) Ommeganck (Horn's Phot. Journ. 1863. Bd. 19, S. 62. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. Bd. 7, S. 67). — S. auch Phot. Archiv. 1862. S. 170 und 1877. S. 154.

282) Zuerst angegeben von Sutton (Brit. Journ. of Phot. 1871. S. 417. Phot. Corresp. 1871. S. 80).

10 Th. Salzsäure und 500 Th. Wasser in Chlorsilber[283]) über, und übergiesst mit Schwefelammonium oder Schwefelkalium, wodurch schwarzes Schwefelsilber entsteht. Die Verstärkung darf wegen der Entwickelung an Schwefelwasserstoff nicht in der Dunkelkammer vorgenommen werden, was dem Silberbade etc. schaden würde.

F. Verstärkung mit Schlippe's Salz.

Man führt das Silberbild, wie vorher (S. 172) angegeben ist, in Jod- oder Chlorsilber über und taucht dann in eine Lösung von Schlippe'schem Salz: 10 Th. Schlippe's Salz, 100 bis 200 Th. Wasser, 5 Th. Ammoniak, welcher letztere Zusatz die Lösung länger klar hält. Die Farbe ist roth bis rothbraun[284]) und ausgiebiger als die vorige.

Die Schwefelwasserstoff-Entwickelung des Schlippe'schen Salzes in der Dunkelkammer ist dem Silberbad etc. schädlich.

G. Verstärkung mit Uransalzen und Eisensalzen.

Der von Selle erfundene Uran-Verstärker[285]) besteht aus einer Mischung von rothem Blutlaugensalz (Ferridcyankalium) und Uransulfat oder -nitrat. Man löst 10 Th. salpetersaures Uranoxyd und 10 Th. Ferridcyankalium in 500 bis 1000 Th. Wasser auf und badet das Negativ. Die Farbe wird rothbraun, indem sich Ferrocyanuran bildet[286]); sie ist beständig. Weil beim Lackiren die Schicht ziemlich stark transparenter wird, kann zuvor mit Gummi arabicum überzogen werden. Die Verstärkung eignet sich gut für Strichreproductionen; Halbtonbilder werden leicht hart.

Ein Gemisch von rothem Blutlaugensalz und Eisenoxydsalz (z. B. Eisenalaun oder Eisenchlorid) färbt durch eine ähnliche Reaction das Silberbad blau (Berlinerblau), welche Reaction der Verfasser 1876 (Phot. Corresp.) publicirte. Später kam Anders auf diese Methode zurück und benutzte sie als Verstärkungs-Methode (Phot. Mitth. 1884; Phot. Corresp. 1884). Verdünntes Ammoniak (1 : 100) verwandelt das blaue Bild in ein violettschwarzes.

H. Verstärkung mit Bleisalzen.

Diese vom Verfasser und V. Tóth angegebene Verstärkungsmethode[287]) ist von allen die intensivste. Die völlig klare etwas unterexponirte Platte wird in ein Bad von 4 Th. salpetersauren Blei, 6 Th. rothen Blutlaugensalz und 100 Th. destillirten Wasser gelegt, bis das Bild dicht erscheint. Der

283) Nach Carey Lea (Phot. Archiv. 1865. S. 145). — Ausser diesem Gemisch, welches sehr rasch und sicher wirkt, kann auch Kupferchlorid, ein Gemisch von Kupfervitriol und Chlornatrium, oder Eisenchlorid dienen.

284) Von Carey Lea angegeben (Brit. Journ. Phot. Phot. Archiv. 1865. S. 113 und 145).

285) Phot. Archiv. 1865. S. 326 und 393 aus Bull. Belge de Phot.

286) Die Zersetzungsgleichung ist folgende:

$$\underbrace{2K_6Fe_2Cy_{12}}_{\text{Ferridcyankalium}} + 4Ag = \underbrace{3K_4FeCy_4}_{\text{Ferrocyankalium}} + \underbrace{Ag_4FeCy_6}_{\text{Ferrocyansilber}}.$$

Das entstandene Ferrocyankalium schlägt am Bilde rothes Ferrocyanuran nieder.

287) Phot. Corresp. 1876. S. 10, 216 und 221.

weisse Niederschlag ist Ferrocyanblei und Ferrocyansilber[288]). Man wäscht mit Wasser sehr gut und übergiesst mit verdünntem Schwefelammonium (1 : 3), wodurch das Bild schwarz wird, oder mit Schlippe'schem Salz (s. S. 173), wodurch es braun wird, oder nach Vogel mit einer Lösung von 1 Th. Kaliumbichromat, 1 Th. Ammoniak und 10 Th. Wasser.

Das weisse Bleibild färbt sich mit Kaliumchromat gelb, Kaliumhypermanganat braun, Jodkalium gelb, Eisensalzen, besonders Eisenchlorid tief blau, Kupfersalzen rothbraun, Uransalzen braunroth, Kobalt- und Nickelsalzen grünlich und Quecksilberjodid-Jodkalium orangegelb. — Silbernitrat wandelt das Bild allmählig in Ferrocyansilber um, welches man mit Chlornatrium in Chlorsilber überführen und mit alkalischem Pyrogallol reduciren kann[289]).

Das weisse Bleibild wird von Fixirnatron, weinsaurem Ammoniak gänzlich gelöst, von Cyankalium, Soda, Natron, Chlornatrium stark geschwächt.

Die auf diese Weise verstärkten Platten zeigen ein sehr deutliches Relief.

J. Verstärkung mit Kupfersalzen.

Man badet nach Abney[290]) die Negative in einer Lösung von 120 Th. Kupfervitriol, 125 Th. Bromkalium und 500 Th. Wasser. Es bildet sich nach der Gleichung: $Ag + CuBr_2 = AgBr + CuBr$, Silberbromid und unlösliches Kupferbromür. Man behandelt nun mit ammoniakalischer Pyrogallol-Lösung, welche das Silber mit gelbbrauner und deshalb gut deckender Farbe reducirt oder man übergiesst früher mit Silbernitrat, wobei sich durch Doppelzersetzung mit dem Kupferbromür noch Silberbromür niederschlägt[291]).

Aehnlich ist der ältere Process, wobei mittelst Kupferchlorid (oder ähnlich wirkenden Substanzen s. S. 172) das Silber in Chlorsilber übergeführt und dann mittelst ammoniakalischen Pyrogallol reducirt wird[292]).

K. Verstärkung mit Gold- und Platinsalzen.

Behandeln des Negativs mit Chlorgoldlösung (1 : 200 bis 1 : 5000) bewirkt eine graublaue Verstärkung[293]), indem sich Gold unter Bildung von Chlorsilber niederschlägt.

Behandeln mit Goldchlorid und nachfolgendem Uebergiessen mit Schwefelammonium[294]) oder saurer Pyro-Silbernitrat-Verstärkung[295]) oder ammoniakalischem Pyro-Entwickler[296]) gibt eine dichtere Deckung.

288) Die Zersetzung geht nach der Gleichung:

I. $6K_6Fe_2Cy_{12} + 4Ag = 3K_4FeCy_6 + Ag_4FeCy_6$

II. $3K_4FeCy_6 + 6Pb(NO_3)_2 = 3PbFeCy_6 + 12KNO_3$

vor sich (Eder, Phot. Corresp. 1876. S. 28. Journal für practische Chemie).

289) Näheres s. Eder und Tóth (Phot. Corresp. 1876. S. 201 und 221).

290) Phot. News. 1877. S. 171.

291) Nach der Gleichung $AgBr + CuBr + 2AgNO_3 = AgBr + Ag_2Br + Cu(NO_3)_2$.

292) Beschrieben in Brit. Journal of Phot. (nach dem Citat Abney's Phot. News. 1877. S. 171).

293) Empfohlen von Le Gray (Photographie 1854. S. 142), welcher 1 Th. Chlorgold, 1000 Th. Wasser und 5 Th. Salzsäure nahm; Berry (Kreutzer's Jahrb. Phot. 1855. S. 10. Journ. Phot. Soc. London. Bd. 2, S. 48). S. auch Ramsay (Phot. Archiv. 1867. S. 304).

294) Berry (Kreutzer's Jahrb. Phot. 1855. S. 10).

295) Le Gray (Photographie 1854. S. 142); Leachman (Bull. Soc. franç. 1855. S. 312).

296) Carey Lea (Phot. News. 16. Juni 1876. Yearbook of Phot. 1877. S. 162).

Platinchlorid schlägt metallisches grauschwarzes Platin auf die Negative nieder unter Bewahrung aller Halbschatten. Die Platinverstärkung ist ziemlich ausgiebig, jedoch weniger als Quecksilber-Verstärkung[297]). Man kann sie mit nachfolgender Silberverstärkung combiniren. So verstärkt Dr. E. Albert in München seine Gemälde-Reproductionen.

Aehnlich wie Platinchlorid wirkt das Palladiumchlorid, welches den Negativen eine blauschwarze Farbe gibt[298]); ferner Iridiumchlorid.

Eine Lösung von Quecksilberchlorid gemischt mit Goldchlorid[299]) oder Platinchlorid[300]) wurde gleichfalls empfohlen.

L. Verstärkung durch Sonnenlicht.

Wird eine entwickelte Collodionplatte gut gewaschen und noch nass dem Lichte ausgesetzt, so kräftigt sich das Bild, so dass es nach dem Fixiren copirfähig erscheint. Klinger exponirt im Sonnenlicht unter einem schwach gelben Glase[301]).

Clarke[302]) fand bezüglich der Verstärkung nasser Collodionplatten im Sonnenlicht: 1) Eine entwickelte und gut gewaschene Platte dunkelt, wenn sie an das Licht gebracht wird, dennoch erscheinen die Schatten nach dem Fixiren vollkommen klar. 2) Eine entwickelte (mit saurer Eisenvitriollösung?) und nicht gewaschene Platte dunkelt im Sonnenlicht noch stärker als eine gewaschene, dennoch erscheint sie nach dem Waschen und Fixiren vollkommen klar in dem Schatten.

IX. Abschwächen der Negative und Beseitigung eines Schleiers.

Bedeckt ein Schleier das Negativ, so kann man es durch Eintauchen (resp. Uebergiessen) in eine starke Cyankaliumlösung oder besser in 2 bis 5 Th. Jod und 10 bis 15 Th. Cyankalium gelöst in 1000 Th. Wasser klären; schon nach einigen Secunden bis mehreren Minuten verschwindet der Schleier[303]). Während hier die Umwandlung in Jodsilber und dessen Auflösung in einem Fixationsbad auf einmal vor sich geht, kann man auch diese Procedur getrennt vornehmen, z. B. man behandelt das Negativ mit Eisenchlorid[304]), welches sehr gut wirkt, Jod-Jodkalium-[305]) oder Kupferchlorid-Lösung, worauf man nochmals fixirt.

297) Empfohlen von Maxwell Lyte (Phot. Monatsbl. 1862. Bd. 1, S. 74; aus Phot. News.); von Simpson (Phot. Archiv. 1870. S. 252); Beyersdorff (Phot. Corresp. 1872. S. 36); Ausführliches s. Eder und Tóth (Phot. Corresp. 1875. S. 237), welche zeigten, dass saure Lösungen am raschesten wirken z. B. 1 Th. Platinchlorid, 1000 Th. Wasser und 20 Tropfen Salpetersäure. — Lyte u. A. tonten auch mit einer starken Platinlösung transparente Stereoscopbilder etc.

298) Zuerst empfohlen von Draper (1858 oder 1859; s. Schnauss, Phot. Lexicon. 1864. S. 271), ist aber nicht wirksamer als Chlorgold 1 : 100 (Phot. Archiv. 1860. S. 17). Vergl. Phot. News. 1873. S. 17.

299) Winter (Phot. Archiv. 1866. S. 63).

200) Duchochois (Phot. Archiv. 1864. S. 414; aus Americain Journ. of Phot.).

301) Phot. Archiv. 1874. S. 129. Phot. Corresp. 1874. S. 132.

302) Phot. Mitth. 1871. Bd. 8, S. 104; aus Phot. News.

303) Monckhoven's Traite de Phot. 1880. S. 190.

304) Weingelbe Lösung, Obernetter (Phot. Archiv. 1864. S. 242), Hughes (Yearbook of Phot. 1868. Phot. Corresp. 1868. S. 206). Auch Lea (Archiv. 1869. S. 169).

305) 1 bis 2 Th. Jod, 3 bis 4 Th. Jodkalium und 100 bis 1000 Th. Wasser.

Aehnlich wirkt Uebergiessen mit Quecksilberchloridlösung, Waschen und darauffolgendes Uebergiessen mit Cyankaliumlösung[306]).

Ueber Abschwächen lackirter Platten s. S. 191.

Stellenweises Abschwächen oder Vermehren der Intensität eines Negatives.

Es geschieht mitunter, dass man beim Entwickeln einer Platte, in der Absicht mehr Details in den Schatten zu erhalten, einzelne stark beleuchtete Theile zu kräftig herausbringt und dass man, anstatt die Kräftigung im richtigen Augenblicke zu unterbrechen, diese Theile so dicht macht, dass das fixirte Negativ sie ganz weiss und ohne Details wiedergeben würde. Einzelne Stellen lassen sich mit einer Nadel aus dem Collodion herauskratzen. Nach Dr. E. Albert in München kann man die Schicht auch gut radiren, wenn man zuvor eine ganz dünne (matt auftrocknende) Schellackschicht aufgetragen hat. Auch auf chemischem Wege kann man aufhellen.

Mittelst einer schwachen Lösung von Cyankalium oder dergleichen, die mit einem Pinsel oder für feine Linien mit einem zu einem hohlen Faden spitzig ausgezogenem Glasröhrchen aufgetragen wird, ist es auch ganz leicht, diese Stellen dünner und durchsichtiger zu machen. Unglücklicherweise ist es aber unmöglich, die Wirkung des Cyankaliums auf die fehlerhaften Stellen zu beschränken, da es sich schnell über die benachbarten, gar nicht vom Pinsel berührten Stellen ausbreitet und in wenigen Augenblicken das Negativ gänzlich verdirbt.

Um die seitliche Ausbreitung der Lösung zu hindern, nimmt man nach Simpson eine mässig dicke Lösung von Gummi arabicum, welcher man eine starke Cyankaliumlösung zufügt; hiermit kann man die schärfsten Striche ohne Gefahr des Auseinanderlaufens eintragen. — Die Striche mit Gummi und Cyankalium müssen sorgfältig eingetragen und einige Secunden in Ruhe gelassen werden, indem man das Fortschreiten der Wirkung genau beobachtet. Hat man ein genügendes Resultat erlangt oder ist es nahe daran, so leitet man schnell einen kräftigen Wasserstrahl auf die Platte, um so schnell wie möglich alle Spuren von Cyankalium zu entfernen. Man kann durch dieses Mittel nicht nur Linien verstärken, sondern auch Flecke entfernen und durch passende Anwendung desselben noch viele Veränderungen in ein Negativ eintragen[307]), z. B. die Pupille des Auges durchsichtiger machen etc.

Blanquart schwächt partiell ab, indem er das mit einem Papierausschnitt bedeckte Negativ über einer Tasse Joddämpfen aussetzt und dann mit Fixirnatron übergiesst[308]).

Nach Carey Lea[309]) überwindet man diese Schwierigkeit auf eine ganz einfache Weise. Der Kunstgriff besteht nämlich darin, dass man die Schicht gummirt, ehe man das reducirende Agens anwendet. Man verfährt folgendermassen:

Das Negativ wird, wenn es schon trocken war, mit Wasser angefeuchtet und dann mehrere Male mit folgender Gummilösung übergossen. 1 Theil

306) Thiele (Phot. Archiv. 1862. S. 108). — Das Quecksilberchlorid sowie das Cyankalium ist in 20 Th. Wasser gelöst (Liesegang's Collodion-Verfahren. 1884. S. 103).

307) Simpson, Phot. Mitth. 1869. Bd. 6, S. 20.

308) Phot. Archiv. 1863. S. 191.

309) Philadelphia Phot. Auch Licht, 1870. Bd. 2, S. 229.

Gummi arabicum wird in 8 Theilen Wasser gelöst und mit etwas Carbolsäure versetzt, um sie haltbar zu machen. Nach dem Trocknen wurde eine verdünnte, nur bloss strohgelbe Eisenchloridlösung mittelst eines feinen Marderpinsels aufgetragen und die zu bleichende Stelle des Negativs damit überfahren, bis eine genügende Reduction stattgefunden hat. Das Negativ wird dann sorgfältig abgewaschen, bei welcher Gelegenheit auch das Gummi entfernt wird. Findet man nachträglich, dass keine genügende Reduction der Intensität stattgefunden hat, so muss man das Negativ erst wieder gummiren und das Eisenchlorid genau wie das erste Mal anwenden.

Die Details, welche unter dem übermässigen Niederschlage von Silber verschwunden waren, erscheinen durch das bleichende Agens wieder und wenn die Operation kunstgerecht ausgeführt wird, kann aus einem vorher werthlosen Negativ ein ausserordentlich gutes hergestellt werden.

Eine andere practisch bewährte Methode besteht darin, dass man das Negativ mit Asphaltlack stellenweise deckt und die frei gebliebenen Stellen nach Bedarf verstärkt oder abschwächt. Nach dem Waschen und Trocknen wird der Asphalt mit Terpentinöl wieder entfernt.

S. auch unten Abdecken mit farbigen Lacken.

X. Das Trocknen.

Das gewaschene fertige Bild wird zum Trocknen schräg an die Wand (mit der Collodionseite nach unten) auf Fliesspapier oder im Plattenständer frei aufgestellt. Trocknen in der Wärme ist gefährlich: häufig löst sich die Collodionhaut in Fetzen ab.

XI. Das Firnissen und Aufbewahren der Negative.

A. Allgemeine Bemerkungen über das Firnissen.

Das Collodionhäutchen, welches das Bild trägt, ist so leicht verletzlich, dass es mit einer schützenden Schicht überzogen werden muss. Als solcher Ueberzug kann wohl eine Lösung von Gummi arabicum (1 : 8), Dextrin[310]), Gelatine oder Eiweiss (concentrirtes geschlagenes Hühnereiweiss oder mit Wasser etwas verdünnt) dienen. Doch führen diese Ueberzüge sehr leicht Uebelstände herbei, weil sich bei der Belichtung im vollen Sonnenscheine eine gewisse Menge Feuchtigkeit auf der Glasplatte condensirt, wodurch das Positivpapier festklebt und nicht nur selbst beschmutzt wird, sondern auch die Glasplatte durch eindringendes Silbernitrat fleckig macht und durchlöchert.

Deshalb thut man besser, sich der Harz-Firnisse zu bedienen.

Früher wurden oft die Negative zuerst gummirt, dann retouchirt und schliesslich erst gefirnisst[311]); jedoch geschehen hierbei oft Verletzungen der Gummischicht durch den Bleistift und entstehen Flecken in Folge des ungleichmässigen Durchdringens derselben.

Jetzt retouchirt man direct auf die Firniss-Schicht und die hierzu tauglichen Firnisse heissen „Retouchir-Firnisse“ im Gegensatz zu „Negativ-Lack“ im weiteren Sinne des Wortes, welcher letztere das Negativ bloss

310) Von der Berliner Commission zur Prüfung von Negativlacken empfohlen (Phot. Mitth. 1870. Bd. 7, S. 133), jedoch nur wenn eine Lackschicht darauf folgt.

311) S. Grasshoff, Retouche von Photographien. 1869. S. 9. — Phot. Mitth. April 1869.

gegen äussere Einflüsse zu schützen hat. Jedoch ist diese Unterscheidung in der Praxis nicht consequent durchgeführt.

Man hat verschiedene Körper[312]), sowohl Harze als Lösungsmittel für diesen Zweck vorgeschlagen, wie Bernstein, geschmolzenen Copal (löslich in Alkohol und Benzin), Sandarak, Mastix, Schellack (gelb und gebleicht), Benzoëharz, Terpentinöl, Benzin, Alkohol, Aether, Chloroform.

Die Harze werden meistens in geräumigen Flaschen unter oftem Schütteln in Alkohol gelöst, wobei man Sorge trägt, dass das Harz am Boden nicht zusammenklebt[313]) und die Auflösung entweder bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt oder selbe durch Erwärmen am Wasserbade beschleunigt[314]).

Die gelösten Firnisse werden entweder durch Absetzen geklärt (ähnlich wie Collodion; s. S. 128, Fig. 74 u. ff.) oder filtrirt.

Das Filtriren der Firnisse geschieht am besten durch Filtrirpapier (in Form eines Faltenfilters), wobei man den Trichter bedeckt, um zu grossen Verlust an Alkohol durch seine Verdunstung zu vermeiden. Practisch ist die Vorrichtung Fig. 106. In die Flasche F passt der Hals des Trichters T, in welchem sich ein Papierfilter befindet. Bei r führt ein Glasrohr die aus der Flasche entweichende Luft nach oben (bei r_1) durch ein auf den Trichter gelegtes Brett D.

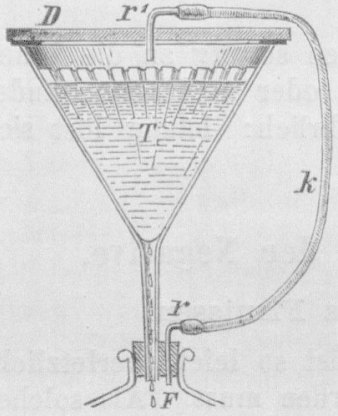

Fig. 106.
Filtriren von Negativ-Firniss.

Der Negativlack (Retouchirlack) wird — einige „Kaltlacke“ oder „Mattlacke“ ausgenommen — auf die erwärmten Platten aufgetragen.

Man erwärmt die Glasplatten über einer Weingeist- oder Gaslampe oder dergl., so dass der Handrücken die Wärme der Platte noch gut ertragen kann (genauer gesagt auf ungefähr 50° C.) und giesst dann den Lack — ganz so, wie wir es beim Collodion (S. 144 dieses Heftes) beschrieben haben — auf[315]) und unter Drehung der Platten wieder ab.

Die gleichmässige Erwärmung der Platten wird wesentlich durch den in Fig. 107 abgebildeten Apparat erleichtert. Er besteht aus zwei flachen Blechbüchsen von 3 bis 4 cm Dicke und entsprechender Länge und Breite. Am Deckel ist oben eine verschliessbare Oeffnung angebracht, um

312) Vergl. über Harze: Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches 1873. — Muspratt, Handbuch der technischen Chemie. 1876. Bd. 3. — Flückiger, Lehrbuch der Pharmacognosie des Pflanzenreiches. — Hanke, Allgemeine Waarenkunde. 1865. — Andres, Die Fabrikation der Lacke. 1879. — Andres, Die Fabrikation der Copal-, Terpentinöl- und Spirituslacke. 1883. — Creuzberg's Lackirkunst (Schauplatz der Künste und Gewerbe). 10. Aufl. bearbeitet von Tormin 1884. — Enno, Geheimnisse der Lackfabrikation. 1879. — Stegmüller, Lackfabrikant. 1868. — Winkler, Lack- und Firnissfabrikation. 1877.

313) Zusatz von Glasstücken, reinem Quarzsand etc. hindern dies.

314) Manche Harze sind in heissem Alkohol leichter als in kaltem löslich und die Lösung trübt sich dann beim Erkalten. Schellack gibt an heissen Alkohol eine fettartige Substanz ab, welche sich beim Erkalten abscheidet. Solche Firnisse klären sich leichter, wenn man sie kalt digerirt oder nach dem Erwärmen erkalten lässt und dann erst filtrirt. Andere Harze, z. B. Sandarak, geben eine warme Lösung, die auch nach dem Erkalten blank bleibt.

315) Es ist empfehlenswerth den Firnissüberguss mehrere Secunden auf der horizontal gehaltenen Platte stehen zu lassen, damit die Lösung die Schicht durchdringen kann. Die Matrizen sind dann weniger dem Rissigwerden etc. ausgesetzt.

warmes Wasser (50 bis 60° C.) einzufüllen; unten befindet sich eine Leiste. Vor dem Gebrauche wird sie ungefähr wie ein Lesepult aufgestellt. Man legt einige Platten, welche gefirnisst werden sollen, auf eine Seite der Büchse, während die übergossenen zum Trocknen auf die andere Seite kommen.

Zu demselben Zweck kann auch ein kleiner Ofen (Fig. 108) benutzt[316]) werden, der mit Rinnen in einem Winkel von 30° versehen ist, in welchem die Platten unversehrt ungefähr einen Zoll weit entfernt nebeneinander stehen können. Unter einem falschen Boden ist eine Gasflamme angebracht, welche den Ofen in gleichmässiger gelinder Wärme erhält. Wenn das Negativ ganz trocken und warm — nicht heiss — ist, begiesse man es mit dem Lack so, wie die Platte mit Collodion überzogen wurde und lasse den Lack in das Häutchen eindringen ehe der Rest in die Flasche zurückgegossen wird. Dies darf nicht die Ausgussflasche sein, aber eine, die bequem mit einem Filtrum versehen, den übrig bleibenden Lack aufnehmen soll. Dieses Uebrige wird zusammen filtrirt, und ist die Flasche voll, so kann sie als Ausgiessflasche benutzt werden, während die andere sodann das Filtrum trägt. Auf diese Weise wird kein Staub und Schmutz in die Flasche zurückgebracht, aus welcher der Lack ausgegossen worden ist. Die Platte

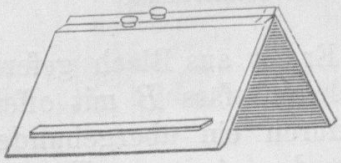

Fig. 107. Ständer zum Erwärmen der Platten.

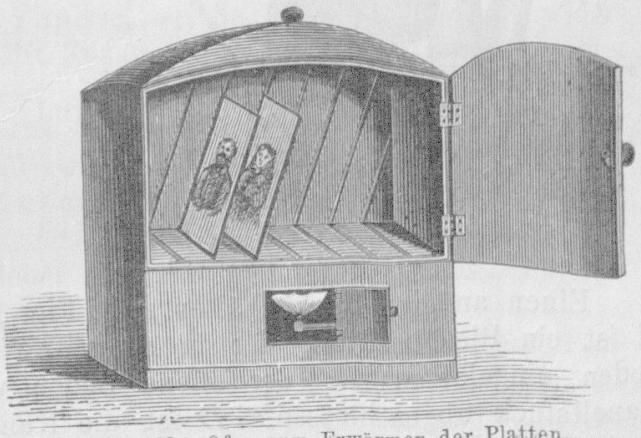

Fig. 108. Ofen zum Erwärmen der Platten.

wird nach dem Auf- und Abgiessen des Lackes leicht bewegt, damit sich im Häutchen nicht Furchen bilden. Nun bringt man die Platte wieder in den Ofen, und wenn sie trocken ist, muss sie eine glatte, harte und glänzende Oberfläche haben.

Bekommt die lackirte Oberfläche nach dem Trocknen ein mattes Aussehen, so ist dies ein Beweis, dass die Platte nicht genug erwärmt wurde, ehe der Lack aufgegossen worden, oder dass sie während des Verfahrens kalt wurde. In diesem Falle muss sie bis zu der nöthigen Wärme gebracht und noch einmal sorgfältiger lackirt werden. Ist das Negativ aus Versehen früher lackirt worden, als es völlig trocken war, so zeigt ein Fleck die Feuchtigkeit des Häutchens unter dem Lacke an. Durch wiederholtes Lackiren, nachdem zuvor die Platte erhitzt worden, kann diesem Schaden abgeholfen werden, aber es ist sicherer die vorige Lackschicht mit Alkohol zu entfernen und die Platte vor dem Auftragen der zweiten Lackschicht zu trocknen.

316) Heighway, Portrait-Photographie. 1877. S. 53; auch Phot. News. 1875. S. 290.

Wird der Firniss auf die zu heisse Platte aufgetragen, so bilden sich Furchen und Unebenheiten.

Beim Zurücklaufenlassen des von der Platte abfliessenden Negativlackes in die Flasche entstehen jedesmal Verunreinigungen durch Staub. Diese muss man durch Filtriren beseitigen und es ist zweckmässig eine eigene Flasche für den Ablauf zu verwenden, welcher häufig durch Verdunstung des Alkohols zu dickflüssig ist und mit Alkohol verdünnt werden muss.

Um das Aufgiessen, Abfliessenlassen und Filtriren des Firnisses zu erleichtern, sind eigene Firnisskannen im Gebrauch, wovon wir hier zwei amerikanische beschreiben. Fig. 109 *A* ist ein Gefäss nach Art einer Theekanne, *C* ein kleiner zinnerner Trichter, der genau in die Oeffnung der Kanne passt, *B* ein Blechstreifen, der den Trichter zur Hälfte bedeckt. In dem Trichter *C* steckt Baumwolle. Den von der Platte abfliessenden Firniss lässt man in den Trichter laufen[317]).

Fig. 109. Firnisskanne.

Fig. 110. Firnisskanne.

Einen anderen Lackbehälter zeigt Fig. 110. Er ist aus Blech gefertigt. *A* ist ein Blechtrichter, der in einem cylindrischen Gefäss *B* mit offenem Boden eingelassen ist; der offene Boden wird durch ein übergebundenes Flanellstück abgeschlossen. *D* ist die Kanne mit dem Ausguss *E*, durch einen Kork *F* verschlossen; *G* der Handgriff[318]).

Der Verbrauch an Lack per $^1/_{16}$ Quadratmeter = 1 Quadratfuss beträgt ungefähr $7^1/_2$ ccm[319]).

B. Die Rohmaterialien.

Ueber die zu verwendenden Rohmaterialien ist zu bemerken:

Der zur Lösung dienende Weingeist soll nicht unter 90 Procent sein[320]), weil die Firnisse sonst leicht trübe werden. Grössere Stärke würde für den Lack nur vortheilhaft sein, aber sobald derselbe auf Collodion aufgetragen wird, kommt dann die Gefahr, dass sich letzteres auflöst (s. S. 121); geschieht dies, so setzt man 1 Procent Wasser zu.

Der Schellack (Gummilack) — welcher im 16. Jahrhundert bekannt geworden und wohl das erste Material für Lack war — kommt theils roh,

317) Phot. Archiv. 1872. S. 79; aus Philadelphia Photgrapher.
318) Phot. Archiv. 1883. S. 6; aus St. Louis Photographer.
319) Vogel's Lehrbuch der Phot. 1878. S. 289.
320) Die Berliner Commission zur Prüfung der Negativlacke stellte den zulässigen Wassergehalt auf 8 bis 18 Procent fest; sie empfahl 86 Procent Alkohol für Collodionfirnisse (Phot. Mitth. 1870. Bd. 7, S. 133).

theils verändert in den Handel. Der Stocklack ist eine Sorte, welche Holz etc., ferner todte Gummilack-Schildläuse, welche durch ihren Stich den Ausfluss des Harzes aus den Bäumen bewirken, sowie ausserdem noch viel rothen Farbstoff enthält; letzterer macht diese Sorte unbrauchbar zur Fabrikation von Negativlack. Eine gute Sorte ist Körnerlack, welcher von den Zweigen befreit, mit Wasser gewaschen und zum grössten Theil von Farbstoff befreit wird. Die reinste Sorte ist der Schellack in Blättern (Tafellack), wovon dunkelbraune bis ganz helle Sorten in den Handel kommen; die hellste und für unseren Zweck beste Sorte ist der „blonde Schellack" oder „helle Orange-Schellack", wenn auch eine dunklere Färbung nicht schadet. Der „gebleichte Schellack" ist mittelst Chlor gebleicht; er gibt Lackschichten, welche spröde sind, Feuchtigkeit absorbiren, leicht rissig werden und nicht so hart wie von ungebleichtem Schellack sind[321]); er ist oft partiell in Alkohol unlöslich und enthält Spuren Chlor, welche nach Hornig den Lack sauer machen[322]); demnach ist der ungebleichte helle Schellack vorzuziehen.

Schellackfirnisse sind hart, zähe und werden an der Sonne nicht klebrig.

Sandarak bildet in den besseren Sorten schwach weingelbe bis gelbe Thränen, welche erst bei über 100° C. erweichen und leicht in Weingeist löslich sind. Er gibt klare, harte Firnisse, welche nicht so zähe und widerstandsfähig wie Schellack sind. Mit Zusatz von Ricinusöl, Terpentin etc. erhält man treffliche Retouchirfirnisse. Nicht zu verwechseln mit dem echten aus Nordafrika stammenden Sandarak ist der deutsche Sandarak, der aus alten Wachholderstämmen ausfliesst. Sandarak ist ein Bestandtheil der meisten Retouchirfirnisse der Gegenwart; da er aber leicht staubig und pulverig wird[323]), so muss man Ricinusöl, Benzoëharz, Venetianischen Terpentin etc. zusetzen, um ihn weicher zu machen oder Schellack, um ihn zäher zu machen[324]).

Mastix bildet helle gelbliche Körner, welche bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol nur theilweise, in der Siedehitze ganz löslich sind. Er ist spröde und wird bei 93 bis 99° C. weich. Er wird besonders zu Gemäldefirnissen verwendet. Die „Commission zur Prüfung von Negativlacken" in Berlin[325]) erklärte den Mastix für sehr geeignet (besser als Sandarak), fügte jedoch bei, „man wird kaum einen Lack mit überwiegendem Mastixgehalt in den Handel bringen, da derselbe den Preisverhältnissen nicht entspricht".

Mastix kann dem Schellack zu gleichen Theilen zugesetzt werden, wonach sich besser retouchiren lässt[326]).

Benzoëharz kommt in sehr verschiedenen Sorten in den Handel. Für Negativlack sind nur die besten Sorten verwendbar, nämlich Siambenzoë in Massen (sog. Mandelbenzoë, Benzoë amygdaloïdes), welche bei 85 bis 95° C. schmilzt, und Siambenzoë in Thränen, welche aber schon bei 75° C. schmilzt.

321) Brit. Journ. of Phot. 1882. S. 682.
322) Phot. Corresp. 1870. S. 204.
323) Berliner Lack-Commission (Phot. Mitth. Bd. 7, S. 135. Phot. Corr. 1870. S. 204).
324) Vergl. Brit. Journ. of Phot. 1882. S. 682.
325) Phot. Mitth. 1870. Bd. 7, S. 135. — Mastixfirniss für Collodion empfehlen auch Barreswil und Davanne (Anwendung d. Chemie auf die Phot. 1854. S. 181).
326) Stolze, Phot. Archiv. 1872. S. 135.

Das Benzoëharz gibt für sich allein einen brauchbaren Negativfirniss[327]; dieser ist aber weich, wird bei directer Sonnenbestrahlung ein wenig klebrig[328] und Matrizen, welche oft copirt werden sollen, nehmen einen gelben Ton an[329]. Als Zusatz zu Firnissen, welche Schellack etc. enthalten, wirkt er der Sprödigkeit entgegen[330].

Elemiharz ist entweder terpentinartig, dickflüssig (Manila-Elemi) oder fest und schmutzig gelb (westindisches Elemi, welches die deutsche Pharmacopoë vorschreibt, oder brasilianisches, welches die österreichische Pharmacopoë vorschreibt); letzteres ist in frischem Zustand geschmeidig, schmilzt bei gelinder Wärme und löst sich in heissem Alkohol; sie sind ausgezeichnet durch ein grosses Krystallisationsvermögen und zeigen erhärtet oft schon unter der Loupe ein krystallinisches Gefüge (!). Man wendet Elemi an, um Firnisse geschmeidig zu machen[331], jedoch glaubt der Verfasser, dass sich für diesen Zweck bessere Mittel finden. Man empfiehlt Elemi vor der Verwendung zu schmelzen[332].

Dammarharz bildet gelblichweisse bis weingelbe Stücke, welche leicht zerbrechlich sind, und schon in der warmen Hand klebrig werden. Im Alkohol ist er nur theilweise löslich, dagegen vollständig in Terpentinöl. Die Dammar-Terpentin-Firnisse sind sehr geschmeidig, finden aber zum Firnissen von Glasmatrizen keine Anwendung, weil sie in der Sonne klebrig werden. Er ist wichtig zur Herstellung von Mattoleïn (s. S. 185). Böttger[333] empfiehlt Dammarharz vor seiner Auflösung zu schmelzen, damit das Wasser entweicht; sonst wird der Firniss leicht trübe.

Terpentin fliesst als honigdicke, farblose bis gelbliche Flüssigkeit aus Nadelhölzern aus. Am besten ist der venetianische Terpentin, welcher dünnflüssiger als der gemeine Terpentin ist; er ist selten völlig klar. An der Luft verharzt er sehr langsam und erstarrt völlig. Er ist in Weingeist, Aether und ätherischen Oelen löslich. Eine Abart ist der Canadabalsam (Canada-Terpentin[334]). Terpentin nimmt Bleistift an, erhält die Firnisse lange zähe und bewahrt sie vor Rissen[335], jedoch voraussichtlich nicht für immer, weshalb den Schellack- oder Sandarakfirnissen neben Terpentin meistens noch Ricinusöl (Castoröl) zugesetzt wird, welches äusserst lang-

327) Z. B. 1 Th. Benzoëharz auf 10 Th. Alkohol gibt warm aufgetragen eine glänzende, kalt eine matte Schicht (Barreswil und Davanne Photographic-Chemie. 1863. S. 171 und 199; auch Hornig's Phot. Jahrbuch. 1877. S. 174).

328) Wird das Harz früher bei gelinder Temperatur geschmolzen, so zeigt es diese Erscheinung weniger.

329) Schrank, Rathgeber des Photographen. 1875. S. 119.

330) Z. B. 1 Th. Benzoë auf 20 bis 30 Th. Schellack (Mayer, Geheimnisse d. phot Chemie. 1863. S. 27).

331) Z. B. 3 Th. Körnerlack und 1 Th. Elemi (Mailand, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1863. Bd. 7, S. 74).

332) Hornig (Privat-Mittheilung).

333) Böttger's Polytechn. Notizblatt. 1853. S. 369.

334) Vergl. Phot. Archiv. 1867. S. 155.

335) Venetianischer Terpentin macht den Lack geschmeidig. Firnisse, welche solchen enthalten, zeigen sehr selten Lackrisse, so dsss er als wichtig in Bezug auf die Dauerhaftigkeit erklärt werden muss. Ausserdem retouchirt sich auf solchen Lacken selbst mit harten Bleistiften sehr angenehm, ohne dass irgend eine weitere Vorbereitung der Schicht nöthig wäre. Die Schichten werden allerdings mit den Jahren mürber, so dass ein Nachretouchiren mit dem Bleistift leicht ein Ausbröckeln der betreffenden Stellen bewirken kann. Ricinusöl vermag den Terpentin nicht zu ersetzen (Ungar, Phot. Corresp. 1874. S. 61. Phot. Mitth. Bd. 11, S. 65).

sam trocknet, nie spröde wird und in Alkohol leicht löslich ist. Ricinusöl bewahrt den Lack vor Rissen[336]) und befördert auch das Annehmen der Bleistiftretouche (s. S. 184).

Venetianischer Terpentin wird gegenwärtig zu den meisten Negativlacken gegeben, z. B. 1 Th. Terpentin auf 2 Th. Schellack oder 3 bis 10 Th. Sandarak.

Bernstein, der oft in schlechten Sorten in den Handel kommt, ist in Weingeist sehr wenig, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff (namentlich wenn er zuvor geschmolzen war) leichter löslich. Er ist sehr hart.

Copalharz kommt in sehr verschiedenen Sorten in den Handel. Es ist sehr hart und löst sich (so wie Bernstein) in Alkohol nicht, in Benzol und Schwefelkohlenstoff wenig (leichter nach dem Schmelzen) in Chloroform ziemlich leicht.

Ausserdem wurde noch für Negativlack empfohlen: Jalappenharz[337]), Lavendelöl, welches dem matten Auftrocknen der Firnisse entgegenwirkt und Bergamottöl[338]), Chloroform[339]) etc.

C. Vorschriften zur Darstellung von Negativlack.

Man hat an einen Negativlack folgende Anforderungen zu stellen:

1. Er muss hart genug werden, um einige Reibung auszuhalten und kein Zeichen von Abreiben zu zeigen. 2. Er darf weder Feuchtigkeit durchlassen, noch von ihr angegriffen werden. 3. Er muss dick genug sein, um das Collodion wirklich zu schützen. 4. Er darf durch keine Wärme, welcher das Negativ beim Abziehen ausgesetzt werden mag (z. B. directes Sonnenlicht), weich oder klebrig werden; man kann Beständigkeit bis 50 und 60° C. verlangen. 5. Er soll durchsichtig und farblos genug sein, um beim Copiren keine Störung zu verursachen.

Am einfachsten zusammengesetzt ist reiner Schellackfirniss.

Reiner Schellackfirniss wird dargestellt durch Auflösen von 80 g Schellack in 1 l Alkohol von 95° durch Digeriren in einem Ballon im warmen Wasserbade und darauffolgendes Filtriren[340]). Eine solche Schicht ist sehr hart und widersteht gut der Wärme, nimmt die Bleistift-Retouche nicht leicht an[341]), wenn man sie nicht zuvor mit Mattoleïn etc. abreibt. Aus diesem Grunde, ferner weil sich grosse Platten mit Schellackfirniss schwer gleichmässig lackiren lassen, wendet man selten reinen Schellack an, sondern setzt Sandarak oder andere Substanzen zu, welche den Lack weniger hart und leichter für Bleistift zugänglich machen.

Deshalb ist Schellack mit Sandarak beliebter als ersterer allein und nachstehende Tabelle gibt eine Anzahl guter Vorschriften von dieser Gruppe:

336) Empfohlen von Krüger (Phot. Corresp. 1879. S. 261) u. A.

337) Zusatz zu Sandarak-Benzoëfirniss (Cooper, Phot. Arch. 1866. S. 82; aus Yearbook of Phot.).

338) Towler (The Silver sunbeam. 1864. S. 149) fügt 20 Tropfen auf 1800 g Schellack-Sandarak-Firniss zu.

339) Nach Piquepé ist als Retouchirfirniss zu empfehlen 100 Th. Alkohol, 15 Th. Sandarak, 12 Th. Lavendelöl, 3 Th. Chloroform.

340) Monckhoven's Traité de Phot. 1880. S. 84. — Einen ähnlichen Firniss benützt man im geographischen Institut von Portugal, nur wird etwas Lavendelöl und Terpentin zugesetzt. 1 l Alkohol von 95%, 90 g gelber Schellack, 25 g Lavendelöl, 20 g Terpentin (Rodriguez, La section photographique des travaux géographiques de Portugal. 1877. S. 28).

341) Grasshoff, Retouche von Phot. 1869. S. 9.

	I.	II.	III.	IV.
Alkohol	1000 Th.	1000 Th.	1000 ccm	16 Th.
Schellack	75 „	147 „	90 g	2 „
Sandarak	75 „	18 „	5 g	2 „
Ricinusöl	—	1 „	—	—
Kampfer	—	—	5 g	—
Canadabalsam	—	—	—	1/8 „
Thymian- oder Lavendelöl	—	—	—	1 „

I. Von H. W. Vogel empfohlen[342]). — II. Kilburn's Lack, welcher schon eine Stunde nach dem Aufgiessen trocken ist[343]); ähnlich ist jener von Bigelow[344]). — III. Liébert's Firniss für Negative, welche eine grosse Zahl Abdrücke aushalten sollen[345]); er ist verhältnissmässig sehr dünn. — IV. Von Abney empfohlen[346]).

In neuerer Zeit kommen immer mehr Firnisse in Anwendung, welche Sandarak als Hauptbestandtheile enthalten und diese haben sich besonders deshalb bewährt, weil sie das Negativ gut schützen und die Bleistiftretouche gut annehmen, also im Allgemeinen gut entsprechen. Es folgen hier einige bewährte Vorschriften.

Den unter II. angegebenen Luckhardt'schen Retouchirfirniss kann der Verfasser warm empfehlen; er hat sich die Ueberzeugung verschafft, dass er thatsächlich allen Anforderungen entspricht, die Negative gut conservirt und die Bleistift-Retouche gut annimmt.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Alkohol	1000 ccm	1000 Th.	1000 Th.	1000 Th.	1000 Th.
Sandarak	100 g	167 „	166 „	160 „	166 „
Benzoëharz	50 g	—	—	—	—
Ricinusöl	1 ccm	33 „	28—40 „	—	—
Kampfer	—	17 „	—	24 „	33 „
Venetianischer Terpentin .	—	17 „	—	90 „	66 „
Lavendelöl	—	—	—	—	50 „

I. Monckhoven's Vorschrift[347]), man lässt mehrere Tage an einem warmen Orte stehen und filtrirt; M. hebt hervor, dass sich auf diesem Firniss leicht retouchiren lässt. — II. F. Luckhardt's bewährter Retouchirfirniss[348]); einen ähnlichen Firniss empfiehlt Ochs (Phot Corresp. 1872. S. 54). — III. Belitzki's Vorschrift[349]); das Verhältniss des Sandaraks zum Alkohol (0,830 spec. Gew.) ist 1 : 6, welches immer beizubehalten ist, dagegen ist die Menge des Ricinusöls zum Sandarak variabel von 1/4 bis 1/6; darunter oder darüber wird der Lack zu hart oder zu weich, Belitzki zieht in obiger Vorschrift 37 Th. vor. Aehnlich ist der Firniss, welchen Taylor als in Amerika sehr beliebt empfiehlt; er nimmt 28 Th. Ricinusöl[350]). —

342) Vogel's Lehrbuch der Phot. 1878. S. 288.
343) Phot. Archiv. 1872. S. 24; auch Vogel's Lehrbuch der Phot. 1878. S. 289.
344) Bigelow's Artistic Photograph. 1876. S. 20.
345) Liébert's Photographie en Amerique. 1878. S. 207.
346) Abney's Instruction in Photography. 1882. S. 52.
347) Monckhoven's Traité de Phot. 1880. S. 84.
348) Phot. Archiv. 1882. S. 48. Yearbook of Phot. for 1884. S. 202.
349) Vogel's Lehrb. d. Phot. 1878. S. 289.
350) Taylor's Phot. Amateur. 1881. S. 23.

IV. Robinson's Negativlack[351]). — V. Janssen's Firniss, wozu J. bemerkt, dass die käuflichen Firnisse oft zu dünn sind[352]); früher wurde er schon von Grasshoff[353]) empfohlen.

Alle vorhin erwähnten Firnisse werden warm aufgetragen; kalt geben sie matte, meistens ungleichmässig trübe Schichten.

Als Firnisse, welche kalt anzuwenden sind, wären zu erwähnen: Bernstein in Chloroform[354]) im Verhältniss 6 : 100, geschmolzener Bernstein in Benzin[355]).

Der Bernstein wird nach Abney in geschlossenen Kesseln zum Beginne des Schmelzens erhitzt und dann 1 Th. in 16 Th. Chloroform oder 16 Th. Benzol gelöst[356]).

Mit diesen kalten Lacken, sowie mit Benzinlack im Allgemeinen verlieren die Negative nicht an Kraft, während sie warme Weingeistlacke durchsichtiger machen.

Auch wässeriger Schellackfirniss, d. i. eine Lösung von Schellack in Boraxlösung wurde empfohlen[357]).

D. Mittel, um die Lackschicht für Bleistift-Retouche geeignet zu machen. Mattoleïn.

Glatte und harte Lacküberzüge nehmen die Bleistiftretouche nicht an, man muss einzelne Stellen mattiren; Bimssteinpulver gibt keine sicheren Resultate, wohl aber gepulverte Ossa sepiae[358]) oder Colophonium[359]), von welcher man etwas auf die Fingerspitze nimmt und die zu retouchirende Stelle abschleift. Man halte den Finger fast senkrecht und bewege unter hinlänglichem Druck kreisförmig. Der Staub wird schliesslich mit einem feinen Pinsel oder einem weichen Lappen fortgenommen.

Ein beliebteres Mittel als das Rauhschleifen, um die Lackschicht zur Bleistift-Retouche leichter empfänglich zu machen, ist das Auftragen von

351) Phot. Archiv. 1876. S. 48.

352) Janssen's Porträt-Retouche. 1878. S. 22.

353) Grasshof's Retouche von Photographien. 1869.

354) Von Diamond zuerst 1851 gebraucht, aber aufgegeben, weil es sehr schwer ist, sich ein reines Product zu verschaffen. Dieser Firniss wurde später von Thomas, Melhuish, Kilburn u. A. empfohlen (Kreutzer's Zeitschr. Phot. 1861. Bd. 3, S. 115; aus Journ. Phot. Soc. London).

355) Ist gewöhnlich zu dunkel (Mailand, Kreutzer'a Zeitschr. Phot. 1863. Bd. 7, S. 74). — Auch gewöhnlicher Bernstein löst sich in Benzin, wenn man ihn zuvor in Chloroform anquellen lässt (Lyte, Phot. Archiv. 1866. S. 335).

356) Abney's Instruction in Photography. 1882. S. 52.

357) In eine gesättigte wässerige Auflösung von kohlensaurem Ammon gibt man gewöhnlichen Schellack in Blättern. — Nach 24 Stunden giesst man die klare Flüssigkeit ab und etwa gleich viel Wasser zu. Die Mischung bringt man langsam zum Kochen, wobei man fortwährend mit einem Glasstab umrührt. So erhält man eine braune Schellacklösung; auf 100 Th. Wasser müssen ungefähr 8 Th. Schellack kommen. Sie darf nicht nach Ammoniak riechen. — Das Negativ wird nach dem Waschen mit destillirtem Wasser übergossen, abtropfen gelassen und zweimal nach einander mit der Schellacklösung übergossen. — Der Ueberzug ist nach dem Trocknen glänzend fest und in Wasser unlöslich. Man retouchirt darauf mit dem Pinsel oder dem Bleistift 3 bis 4 mal so rasch als auf Gummi. Sind viel Abzüge erforderlich, so firnisst man das retouchirte Negativ wie gewöhnlich. (Monckhoven, Phot. Archiv. 1875. S. 79. — Auch Prümm, Phot. Mitth. Bd. 11, S. 63).

358) Grasshoff (Phot. Archiv. 1869. S. 117).

359) Ayres, Phot. Archiv. 1872. S. 251.

Flüssigkeiten, welche denselben Effect machen. Man nennt sie „Retouchir-Essenzen“ oder „Grapholeïn“.

Hierzu kann dienen Abreiben der ganzen Schicht oder einzelner Stellen mit Terpentin[360]) oder besser mit Terpentin, dem man etwas Siccativ, Copallack[361]), Canadabalsam[362]), oder Ricinusöl mit Petroleum[363]), Colophonium in rectificirtem Terpentinöl[364]) etc. hinzugesetzt.

Hommel führte 1872 eine Retouchiressenz unter dem Namen Mattoleïn ein. Dieselbe trocknet dünn aufgerieben in einigen Minuten, so dass eine retouchirfähige Schicht entsteht[365]). Fehlerhafte Retouche lässt sich mit Terpentinöl wieder wegnehmen. Diese Essenz soll nach einer Untersuchung von Haugk[366]) aus einer Auflösung von 1 Th. ostindischem Dammarharz in 5 Th. Terpentinöl bestehen.

Haugk selbst gab als verbesserte Retouchiressenz ein Gemisch von 2 Th. Dammarharz, $^1/_4$ Th. Guttapercha und 50 Th. Benzin (eventuell mehr) an[367]).

Piquepé[368]) empfiehlt als Mattoleïn eine verdünntere Lösung, nämlich 5 g Dammarharz in 100 ccm rectificirtem Terpentinöl oder besser 2 g Dammarharz, 4 g venetianischen Terpentin und 100 ccm Terpentinöl, während Janssen 1 Th. Terpentin, 1 Th. Colophonium, 2 Th. Terpentinöl und $^1/_2$ Th. Ricinusöl löst[369]).

Das Mattoleïn wird auf das gefirnisste Negativ aufgetragen.

Will man den Kopf eines Porträts retouchiren, betupft man ihn je nach der Grösse mit 1 oder 2 Tropfen Mattoleïn und verreibt dieses mit der Fingerspitze gleichmässig über den Umfang desselben. Das Betupfen geschieht am bequemsten und sparsamsten mit dem Stopfen des Flaçons. Man lässt das Mattoleïn einige Augenblicke anziehen, nimmt ein Mousselinbäuschen zur Hand und überfährt damit die so behandelte Stelle einigemale, wobei sich auf dem Lack ein dünnes, mattes Häutchen bildet, auf welchem man die Retouche allsogleich vornehmen kann.

Die Bleistifte, welche man dazu verwendet, sollen von guter Qualität sein. Je weicher der Stift, je stärker die Deckung. Soll fehlerhafte Retouche wieder ganz entfernt werden, so bringt man ein Paar Tropfen Mattoleïn auf ein Stückchen Leinwand und reibt die Retouche damit ab. Der Lack wird dadurch nicht verletzt.

Die Glasseite des Negativs lässt sich auf dieselbe Weise behandeln. Sie muss ganz trocken sein und man lässt das Mattoleïn ein wenig länger anziehen. Auf Firniss- und Glasseite kann man auch mit dem Wischer und fein pulverisirtem Graphit arbeiten und bei correcter Behandlung ist eine Nachhülfe auf dem Abdruck nicht mehr erforderlich.

360) Phot. Archiv. 1869. S. 88.
361) Thiry (Phot. Archiv. 1869. S. 243. Phot. Corresp.).
362) Bell (Phot. Archiv. 1870. S. 321) nimmt auf 30 g Terpentin 20 Tropfen Canadabalsam.
363) Lindner (Phot. Archiv. 1872. S. 240).
364) Eppel (Phot. Notizen. 1875. Phot. News. 1875. S. 250).
365) Phot. Archiv. 1872. S. 240. Phot. Corresp. 1872. S. 185.
366) Phot. Corresp. 1872. S. 185. Phot. Archiv. 1872. S. 240.
367) Phot. Corresp. 1874. S. 157 und später in Haugk's Repetitorium d. pract. Phot. 1880. S. 130.
368) Piquepé, Traité pratique de la Retouche. 1881. S. 15.
369) Janssen, Porträt-Retouche. 1878. S. 21.

Das Mattoleïn hat die Eigenschaft, wenn es nicht trocken ist, den Staub festzuhalten; dem ist abzuhelfen, wenn die Platte nach der Retouche mässig erwärmt wird.

Ein gewandter Retoucheur kann allerdings ohne Mattoleïn ganz gut arbeiten. Dem Anfänger, sowie dem weniger Geübten ist es fast unentbehrlich geworden.

E. Mattlack.

Nicht nur für die Negativretouche, sondern auch für transparente Glasstereoscopen etc. braucht man Mattlacke, das sind Lacke, welche mit matter Schicht (ähnlich wie mattgeschliffenes Glas) auftrocknen. Sie nehmen Bleistift gut an.

Solche Lacke stellt man her durch Vermischen von Harzlösungen mit solchen Flüssigkeiten, in denen sich die Harze allein nicht lösen. Eine Auflösung von Sandarak in Aether gemischt mit $^1/_4$ Benzol[370]) trocknet gerade wie mattes Glas; ebenso eine Auflösung von Dammarharz in Benzol mit Aether vermischt. Zusatz von Wasser macht auch die Schicht matt, zugleich aber auch halb undurchsichtig. Gewöhnlicher Negativlack, mit Benzol gemischt, gibt zuweilen sehr schöne matte Schichten, aber nicht immer[371]).

Jeder Negativlack, dem man soviel Glycerin zusetzt, als er ohne Trübung auflöst, verwandelt sich in einen kalt zu verwendenden Mattlack[372]). Aehnlich wirkt der Zusatz von 1 % Weinsteinsäure[373]) oder etwas Eisessig[374]).

Am besten ist Sandarak gelöst in Aether und dann mit Benzin gemischt. Jedoch gelingt der Mattlack nicht mit jeder Sorte von Benzin.

Vor und nach dem Aufgiessen von Mattlack darf die Platte nicht erwärmt werden.

Mehrere bewährte Mattlack-Vorschriften sind in Folgendem tabellarisch zusammengestellt:

	I.	II.	III.	IV.
Sandarak	30 Th.	8—12 Th.	18 Th.	15 g
Dammar in Thränen	—	—	—	15 g
Mastix	30 Th.	—	4 Th.	—
Aether	500 „	125 „	192 „	250 cc
Benzol	250—300 Th.	66 „	48—144 Th.	75—90 cc
Alkohol	—	15 „	—	—

Bei allen diesen Lacken werden zuerst die Harze in Aether gelöst, filtrirt oder geklärt und dann erst das Benzin zugesetzt; je mehr Benzin, um so gröber wird das Korn des Lackes[375]).

370) 3 bis 5 Th. Sandarak gelöst in 48 Th. Aether wird mit 24 Th. oder mehr Benzol vermischt; zu viel Benzol macht den Firniss trübe und die Schicht ungleich (Phot. Archiv. 1873. S. 11 aus Phot. News).

371) Phot. Archiv. 1873. S. 11; aus Phot. News.

372) Phot. Wochenbl. 1881. S. 220.

373) Carey Lea (Vogel's Lehrbuch d. Phot. 1878. S. 328). Ferner Bogner (Phot. Corres. 1875. S. 30). Bei Gegenwart von Schellack bilden sich mit Weinsäure Stufen und Wellen.

374) Janssen, Porträt-Retouche. 1878. S. 22.

375) Zu viel Benzin scheidet das Harz in Flocken aus.

I. und II. sind Piquepé's Mattlacke[376]; er nimmt reines Benzol. Beim Recept II. werden die Harze zuerst in Aether-Alkohol gelöst. Je mehr Alkohol, desto feiner wird das Korn, je mehr Benzol, desto gröber. Aehnliche Vorschriften wie II. wurden oft empfohlen[377]. — III. Mattlack unbekannter Herkunft[378]. IV. Klary's Mattlack[379].

Auch Karminmischungen mit Collodion wurden empfohlen: 3procentiges Rohcollodion mit Bernsteinlack (Bogner[373]); oder: 280 Th. Aether, 200 Th. Aether, 200 Th. Alkohol, 140 Th. Benzin, 16 Th. Sandarak, 200 Th. Collodion (Plohn, Phot. Corresp. 1878. S. 70).

Hughes Mattfirniss liefert eine schöne Schicht: Man löst 40 Th. Sandarak und 10 Th. Canadabalsam in 250 Th. Aether und fügt nach erfolgter Lösung 240 Th. Benzol zu[380].

Kleffel löst 6 Th. Benzoeharz in 15 Th. Alkohol und 120 Th. Aether und filtrirt. Der Lack trocknet rasch und matt auf und es retouchirt sich sich leicht darauf[381], ist jedoch weniger schön als obige Lacke (Verf.).

Mit Mattlack deckt man die Rückseite von Platten, welche im Ganzen zu schwach sind, um brillant zu copiren, oder man benutzt ihn, um grössere Flächen zu decken[382], indem man alle Stellen auskratzt oder schabt, die stärker copiren. Ausserdem lässt sich dann noch Bleistiftretouche in ausgedehntem Masse vornehmen.

Keiner dieser Mattlacke darf unmittelbar auf die Collodionschicht aufgetragen werden, weil selbe lösen würde, sondern nur auf die Rückseite. Die Collodionschicht muss früher gummirt oder gelatinirt werden, wenn sie mit Mattlack bedeckt werden soll.

Man trägt die Retouche mittelst Bleistift oder Farbe auf den Mattlack auf. Will man auf dieser matten Schicht die Retouche vor dem Verwischen und Abscheuern schützen, so übergiesst man sie mit einer dünnen Lösung von Guttapercha in Benzin (Privat-Mittheilung von Dr. E. Albert). Dieser Firniss lässt die Schicht matt. Dagegen macht sie eine Lösung von Schellack in wässeriger Boraxlösung durchsichtig (Dr. E. Albert).

F. Das partielle Abdecken der Matrizen.

Der künstlerische Effect eines Porträts wird unstreitig dadurch gehoben, dass man den Kopf, und nebensächlich auch die Hände, mehr hervor, und die Umgebung, Kleidung u. s. w. hingegen in den Hintergrund treten lässt.

Um dies zu erreichen, verfährt man bei dem Drucken des gewöhnlichen Negativs derartig, dass man, nachdem das Bild auscopirt ist, auf dem äusseren Copirrahmen über Kopf, Hände, Wäsche etc. vorher ausgeschnittene entsprechende Stückchen schwarzen Papiers legt, und alsdann die nicht bedeckten Theile der Platte bedeutend übercopiren lässt.

376) Piquepé, Traité pratique de la Retouche. 1881; auch Phot. Arch. 1876. S. 199. — Aehnliche Vorschriften s. Monckhoven's Traité de Phot. 1880. S. 194.

377) Monckhoven, Traité de Phot. 1880. S. 194. — Newton's Vorschrift (Phot. Mitth. Bd. 14, S. 260).

378) Phot. Archiv. 1878. S. 58. Phot. Wochenbl. 1882. S. 22. Phot. Timer. 1881. S. 440.

379) Phot. Archiv. 1878. S. 209.

380) Phot. Archiv. 1873. S. 12; aus Yearbook of Phot. for 1873. S. 62.

381) Kleffel's Handb. d. Phot. 1880. S. 450.

382) Aehnlich wirkt Pflanzenpapier.

Nachträglich kann man die fertige Copie nochmals unter einer reinen Glasplatte, nachdem man wie früher das Gesicht u. s. w. bedeckt, anlaufen, und um den Kopf, nach dem Rand des Bildes, mittelst Baumwolle einen dunkleren Uebergang sich bilden lassen.

Auf diese Weise scheinen die effectvollen Bilder Salomon's copirt zu sein, deren Wirkung durch den warmen, röthlichbraunen Ton und den Cerat-Ueberzug noch erhöht wird.

Das Ausschneiden der Schablonen sowohl, wie das Copiren, ist sehr mühsam und zeitraubend, weshalb folgende Methode zu empfehlen ist, namentlich wenn es sich darum handelt, die Details überexponirter Theile, wie weisse Kleider, Spitzen u. dergl. durch längeres Drucken hervortreten zu lassen.

Man bereitet sich nach Luckhardt[383]) eine alkoholische dunkle Lösung von Anilinroth (Fuchsin), setzt hiervon einige Tropfen dünnflüssiges Rohcollodion zu und erhält alsdann, wenn letzteres über die Rückseite des Negativs gegossen wird, eine sehr gleichmässige rothe Schicht. Aehnlich wirkt Collodion oder Negativlack, welche mit Jodtinctur stark gelb gefärbt sind[384]). — Nachdem man die Platte einige Zeit stehen und die Schicht antrocknen liess, kann man mit einem kleinen Spaten aus weichem Holz diejenigen Theile der Platte, welche nicht gedeckt werden sollen, leicht fortschaben und die anderen Flächen stehen lassen. — Wenn Holz wenig mit der Zunge angefeuchtet wird, geht die Manipulation schneller.

Man kann die Deckung auf das Gesicht, wie das Kleid oder die Umgebung anwenden, namentlich aber auch um eine Abtönung des Hintergrundes und das Lichtwerden der Haare von Blondinen zu erzielen. — In letzterem Fall kann ein wiederholtes Uebergiessen vorgenommen werden, so zwar, dass das Gesicht nur einmal gedeckt ist, während die Haarfläche zweimal collodionirt, somit im Abdruck viel lichter erscheint.

Um die Haltbarkeit der farbigen Collodionschicht zu erhöhen, kann man einige Tropfen Negativfirniss zusetzen; es ist dies aber nicht absolut nöthig und wird hierdurch das Abschaben der überflüssigen Partien auch mehr erschwert.

Die Dicke des Glases verhindert, dass die Deckung auf der Copie eine scharfe Begrenzung zeigt, doch ist es wesentlich, den Contouren bei dem Abschaben genau zu folgen, was am besten, bei Aufstellung der Platte am Fenster, vorgenommen werden kann.

Bei Costümebildern, wo es sich (wie z. B. bei der Selica aus der Afrikanerin) darum handelt, Gesicht und Hände dunkel erscheinen zu lassen, ist auf diese Weise das einfachste Mittel geboten, ohne dass das Schminken der Person nöthig wäre, indem man die ganze Platte mit dunkelrothem Collodion überzieht und nur Gesicht und Hände herausschabt.

Das Decken kann auch mittelst Carmin (sehr geeignet!) oder chinesischer Tusche und dem Pinsel geschehen.

In grösseren Negativen kann man scharf begrenzte matte Kleisterflächen zum Abdecken gewisser Parthien nach Denier's Vorgang ein-

383) Phot. Corresp. 1871. S. 104; woher auch grossentheils obiger Artikel aus der Feder Luckhardt's stammt.

384) Ochs (Phot. Corresp. 1871. S. 162).

tragen[385]): Man bereitet eine kleine Quantität Kleister aus Kartoffelstärke und setzt bis zur erforderlichen Dünnflüssigkeit nachträglich noch etwas Wasser und Gummi arabicum zu. Alsdann wird das Negativ mit der Glas- oder auch Lackseite nach oben horizontal gelegt, mittelst eines in die Kleisterlösung getauchten Aquarellpinsels um die abzutönenden Figurentheile eine sichere Linie gezogen und hiernach der umzogene Raum durch breite, ineinanderfliessende Pinselstriche mit dem dünnen Kleister ausgefüllt. Dann wird die Kleisterfläche an einem, dem Rande des Negativs naheliegenden Punkte mittelst eines festen Pinselstriches geöffnet, die Platte rasch in eine senkrechte Haltung gebracht und der Ueberschuss des Kleisters auf dem vorgezeichneten Wege abgeleitet. — Die zurückbleibende dünne Kleisterschicht ist nach dem Trocknen ganz ebenso für Bleistiftretouche geeignet, wie matter Lack.

Vergl. ferner S. 187.

G. Ueber die Aufbewahrung der Matrizen, Lackrisse und andere Fehler des Lackes.

Die fertigen photographischen Negative müssen sehr sorgfältig aufbewahrt werden, wenn sie nicht durch die Entstehung von Rissen, Blasen, erhabenen Rippen etc. unbrauchbar gemacht werden sollen.

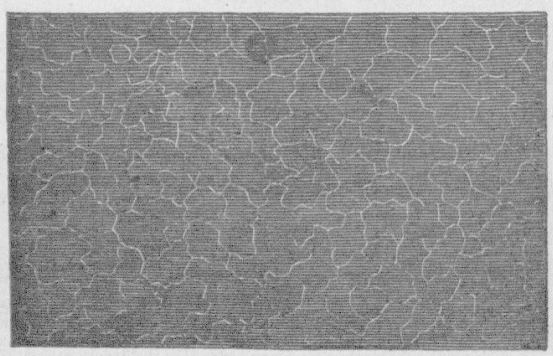

Fig. 111. Lackrisse.

Man soll jedenfalls die Negative in Papier (Löschpapier) einschlagen[386]), in dem trockensten Raume des Hauses aufbewahren und starke Temperaturschwankungen möglichst vermeiden.

Die Firnissschicht der Platten wird mitunter — scheinbar ohne besonderen Grund — rissig, besonders wenn die Platten lange aufbewahrt sind.

Man muss erhabene wurmähnliche Rippen (Hohlgänge, Maulwurfsgänge) und wirkliche Risse unterscheiden; erstere entstehen durch eine Ausdehnung der Firnissschicht, letztere durch Zusammenziehung. Diese Risse sind oft äusserst fein, wie dünnes Haar; Fig. 111 zeigt ihre eigenthümliche wurmförmige Gestalt, welche die ganze Platte netzartig bedeckt. Der Verlauf der erhabenen Rippen ist ähnlich.

Rippen (Hohlgänge) kommen am häufigsten vor und scheinen oft auf jeder Platte, ohne Unterschied des Lackes zu entstehen; sie entstehen, wenn man eine lackirte Platte auf feuchtes Fliesspapier, eine feuchte Wand u. dergl. stellt; dasselbe kann geschehen, wenn man ein Negativ von einem kalten Raume in einen warmen bringt und sich Wasserdampf darauf niederschlägt[387]). Bei spröden Lackschichten bröckeln sich die Rippen ab und es entstehen Risse.

Die erhabenen Rippen entstehen also meistens durch Einwirkung von

385) Phot. Mitth. 1874. Bd. 11, S. 244.
386) Hughes; Spiller (Phot. Archiv. 1871. S. 121).
387) Mocsigay (Phot. Corresp. 1872. S. 32).

Feuchtigkeit auf die lackirte Schicht[388]), seltener durch mangelhaftes Trocknen vor dem Lackiren[389]).

Die erhabenen Rippen und zellenartigen Streifen verschwinden häufig durch Aussetzen an Alkoholdampf, seltener verschwinden die Haarrisse[390]) durch diese Behandlung.

Risse und insbesondere „Haarrisse" entstehen durch Volumsverminderung der Schicht, durch allmähliges Verdunsten oder Verharzen (Oxydation) der ätherischen Oele im Lacke, sowie durch Temperaturveränderung. Deshalb kann anhaltender Luftzug bei spröden Schichten Haarrisse herbeiführen.

Rascher Temperaturwechsel[391]) bringt jeden Lack zum Reissen, besonders auf Spiegelglas, weniger auf Solinglas; viel mehr gesichert sind Collodionplatten, welche zwischen Glas und Collodionschicht eine Zwischenschicht von Albumin, Kautschuk[392]) etc. haben[393]).

Diese Risse treten besonders bei grösseren Platten auf, welche vor dem Uebergiessen mit Lack ungleichmässig erwärmt wurden[394]) und sollen seltener erscheinen, wenn man die lackirte Platte bei erhöhter Temperatur gut trocknet[395]).

Schlechtes Waschen (besonders nach Fixiren mit Cyankalium[396]) kann auch die Ursache sein.

388) Verfasser sah lackirte Platten, welche sich 15 Jahre gut gehalten hatten, aber durch Feuchtigkeit binnen 12 Stunden wurmartige Rippen zeigten. — Warme Wasserdämpfe bringen die erhabenen Rippen künstlich zum Hervortreten. — Haugk erhielt Risse nach dem Einschlagen in feuchtes Fliesspapier (Phot. Corresp. 1874. S. 119). — Nach Dr. Székely können sie entstehen, wenn die Matrizen längere Zeit in feuchter Atmosphäre copirt werden (Phot. Corresp. 1875. S. 235).

389) Riewel (Phot. Corresp. 1876. S. 235).

390) Setzt man eine solche Platte Alkoholdünsten aus, so erweicht sich der Firniss und dehnt sich aus, wodurch sich die Risse wieder schliessen; dieses Verfahren — welches der Pettenkofer'schen Restauration von Oelgemälden nachgebildet ist — gelingt oft gut. — Anreiter giesst Alkohol in eine Tasse und legt die Platte mit der Schicht nach unten darauf, nahe der Oberfläche des Alkohols; das Ganze wird mit Tüchern bedeckt und mehrere Stunden sich selbst überlassen. — Schliesslich wird getrocknet und neu gefirnisst (Phot. Corresp. 1868. S. 103). Vergl. Spiller (Phot. Archiv. 1871. S. 121). H. W. Vogel (Phot. Mitth. 1870. Bd. 7, S. 195). — Negative, deren Firniss sich gehoben und bei Frost theilweise vom Glase sich abgelöst hat, können dadurch restaurirt werden, dass man sie den Dämpfen von Alkohol-Aether aussetzt. Die Operationsweise besteht nach Spiller darin, dass man einen gewöhnlichen Glassturz nimmt, ihn umstürzt, in die so gebildete Schale eine Mischung von drei Theilen Alkohol und einem Theil Aether bringt und die beschädigten Negative mit der collodionirten Oberfläche nach aussen, hinein zu geben. Ist dies geschehen, so bedecke man die Oeffnung der Schale mit einer Platte. Nach 12 Stunden haben die Schichten des gefirnissten Collodions ihre frühere Lage wieder eingenommen und es genügt eine leichte Erwärmung, um den Firniss wieder zu erhärten (Phot. News. 1864. Horn, Phot. Journ. 1865. Bd. 23, S. 15).

391) Es können binnen einigen Stunden die lackirten Matrizen mit wurmartigen Rippen oder Rissen bedeckt sein, sobald dieselben starkem und raschem Temperaturwechsel ausgesetzt sind (Hughes, Phot. Archiv. 1871. S. 121. Wehl, Phot. Corresp. 1876. S. 31).

392) 1 bis 3 Th. Kautschuk in 100 Th. Benzol (England, Phot. Mitth. Bd. 4, S. 14).

393) Wehl, Phot. Corresp. 1876. S. 31.

394) Luckardt, Phot. Corresp. 1875. S. 238.

395) Bachrich, Phot. Corresp. 1875. S. 260.

396) Experimentell nachgewiesen durch Haugk (Phot. Corresp. 1874, S. 119).

Matrizen mit Haarrissen lassen sich restauriren:

Am einfachsten ist es wohl die rissig gewordenen Stellen mit dem trockenen Finger zu reiben, wobei die Risse fast immer zusammengehen. Jedoch soll man die betreffende Stelle früher gut anhauchen[397]).

Jagerspacher überfährt Matrizen, welche Lackrisse zeigen, mittelst eines in feingeschlämmten Graphit getauchten Feuerschwammes; dadurch füllen sich die Risse (eingesunkenen Furchen) mit Graphit aus und verschwinden ganz oder geben in der Copie hellere Schlangenwindungen, welche sich am Positiv leicht retouchiren lassen[398]).

Dem Rissigwerden kann man dadurch Einhalt thun, dass man die Platte (eventuell nachdem sie, wie eben erwähnt, restaurirt ist) mit einer concentrirten Gummilösung mit einem möglichst trockenen Pinsel, den man zuvor gut ausgedrückt hat, überstreicht[399]).

Andere Ursachen des Verderbens lackirter Platten sind gelbe oder trübe Flecken.

Unter gewissen Umständen kann der Negativlack — namentlich dort, wo er dick gegossen ist und deshalb lange Zeit zähe bleibt — nach oftmaligem Copiren gelbe Flecken und Streifen bekommen, welche die Negative unbrauchbar machen; wahrscheinlich zieht sich Silbernitrat von dem Albuminpapier hinein. Nach Schwier[400]) restaurirt man solche Negative in folgender Weise: Man übergiesst dieselben mehrmals mit Alkohol, dem man $^1/_4$ Vol. Wasser zugesetzt hat. Nachdem der Lack hierdurch hinlänglich entfernt ist, giesst man ein Gemisch von wässeriger Cyankaliumlösung (1 : 10) mit gleichem Vol. Wasser auf, wonach die gelben Stellen verschwinden. Man legt dann in eine Schale mit Wasser, welchem $^1/_5$ bis $^1/_8$ Vol. Alkohol zugesetzt ist, und wäscht schliesslich mit Wasser.

Wenn ein Negativ oft copirt wurde (besonders bei Anwendung von Pressbauschen mit kohlensaurem Ammoniak), kann der Firniss trübe und so mürbe werden, dass er die Schicht nicht mehr genügend schützt. Man entfernt dann durch mehrmaliges Behandeln mit Weingeist (s. S. 192) den alten Lack, trocknet und trägt neuen auf. Uebergiessen einer lackirten Platte mit einer neuen Lackschicht führt zu Fehlern.

Das Ankleben des Albuminpapieres beim Copiren rührt von unvollständigem Trocknen des Lackes her, namentlich wenn er zu viel Lavendelöl, Terpentin etc. enthält. Man erwärme die Matrize durch einige Minuten (vergl. S. 178).

XII. Das Entfernen des Lackes von Negativen und das Verstärken lackirter Platten.

Will man lackirte Negative nachträglich verstärken oder abschwächen oder vom Glase abziehen, so muss man den Lack zuvor entfernen.

Der Lack kann durch mehrmaliges Uebergiessen oder Baden mit Alkohol von 90° abgewaschen werden[401]), wobei allerdings meistens etwas Harz un-

397) Bachrich, Phot. Corresp. 1875. S. 261.
398) Phot. Corresp. 1871. Phot. Archiv. 1871. S. 100.
399) H. W. Vogel, Phot. Mitth. 1870. Bd. 7, S. 195.
400) Phot. Corresp. 1874. S. 140; aus Phot. Mitth. Bd. 11, S. 89.
401) Dies gilt natürlich nur, wenn der Firniss ein Alkohol-Firniss war. Sonst muss man ein anderes entsprechendes Lösungsmittel, z. B. Terpentinöl, Benzol etc. nehmen. — Man kann auch den Lack zuvor mit Alkoholdampf aufweichen.

gelöst bleibt[402]), und andererseits mitunter die Collodionhaut angegriffen wird (vergl. hierüber dieses Heft S. 122 Note 1). Sicherer wirkt eine verdünnte alkoholische Lösung von Aetzkali von folgender Zusammensetzung:

	Stolze[403])	Liesegang[404])	Haakman[405])
Aetzkali	10 Th.	10 Th.	9 Th.
Wasser	100 „	120 „	300 „
Alkohol	100 „	500 „	300 „

Nach mehrmaligem Aufgiessen (resp. Baden) ist der Lack entfernt; man spült dann mit Wasser gut ab. Diese Lösung wirkt besser als Alkohol allein.

Sobald der Lack entfernt und die Platte gut gewaschen ist, kann sie verstärkt oder abgeschwächt werden.

Die nachträglich angewendete Verstärkungslösung kann eine beliebige sein. Man setzt ihr meistens Alkohol zu, weil ihr sonst von den vielleicht zurückgebliebenen Harzresten das Eindringen gehindert wird, z. B. Quecksilberchlorid- oder Quecksilberjodid-Lösung (s. S. 171) mit Zusatz von $^1/_4$ bis $^1/_3$ Vol. Alkohol[406]) oder eine alkoholische Lösung von Pyrogallussäure, welcher man ein paar Tropfen Silbernitrat-Lösung zugesetzt hat[407]). Hierzu kann benutzt werden: 1 Th. Pyrogallol in 250 Th. Alkohol und eine kleine Menge dieser Lösung mit gleich viel Silberlösung (1 Th. Silbernitrat, 1 Th. Citronensäure, 50 Th. Wasser) gemischt[408]).

Ungar[409]) und H. W. Vogel[410]) lackirt die Platten mit Alkohol ab oder erweicht den Lack vollständig mit Alkohol und übergiesst dann mit einer Lösung von Jod in Alkohol (für intensive Verstärkung 1 : 10, für schwache 1 : 200), worin die Schicht bläulich schwarz wird. Man spült mit Alkohol ab und firnisst[410]).

Das Abschwächen geschieht am besten mit einer Sublimat- und Quecksilberlösung (S. 175).

XIII. Die Herstellung umgekehrter Negative und das Abziehen der Negative vom Glase.

Für gewisse photographische Reproductionsprocesse, z. B. den Lichtdruck, ist das Abziehen der Negative vom Glase erforderlich, damit nicht am fertigen Bilde Rechts und Links vertauscht ist.

Man kann allerdings schon bei der Aufnahme darauf Rücksicht nehmen und vor das Objectiv ein Umkehrungs-Prisma oder einen Spiegel anbringen, was wir im I. Band dieses Werkes S. 266 beschrieben und durch Fig. 132 bis 135, sowie gelegentlich der Ferrotypie in Fig. 122 d. H. erläutert haben.

402) Deshalb empfiehlt Haugk (Phot. Corresp. 1874. S. 215) darauffolgendes Baden in Ammoniak.
403) Licht. 1869. Bd. 1, S. 29. Ebenso Dutkiewicz (Phot. Corresp. 1871. S. 37).
404) Liesegang's Collodion-Verfahren. 1884. S. 106.
405) Bull. de l'Assoc. Belge de Phot. 1875—76. Bd. 2, S. 46.
406) Laurenty, Phot. Archiv. 1862. S. 149.
407) England, Phot. Mitth. Bd. 3, S. 126.
408) Vogel, Phot. Mitth. Bd. 3, S. 197.
409) Phot. Corresp. 1872. S. 37.
410) Phot. Mitth. 1872. Nr. 103, S. 164. Phot. Archiv. 1872. S. 235.

Dasselbe erreicht man, wenn man die empfindliche Platte von rückwärts, d. h. durch das Glas hindurch belichtet. Diese Methode war schon im October 1856 von Wordon zum Zwecke der Herstellung nicht verkehrter Glaspositive empfohlen worden und Dallas benützte sie 1862 zu Matrizen für Heliographie (Phot. News. 1879. S. 141 und 170). Natürlich müssen in Anbetracht der leichten Verletzlichkeit der nassen Collodionschicht die Federn zuvor aus der Cassette entfernt werden und die Platte durch schmale Papierstreifen an den Rändern festgeklemmt werden. Nach dem Einstellen muss die Visirscheibe um die Dicke des Aufnahmeglases nach vorne gerückt oder das Objectiv um ebensoviel zurückgeschraubt werden. Man beachte, dass die Glasplatte fehlerfrei und dass die Expositionszeit etwas länger sein soll (Ueber den Lichtverlust beim Durchgang des Lichtes durch Glas s. I. Theil, S. 66).

Eine andere Methode ist das Abziehen der Schicht von der Glasplatte.

Das Abziehen der Schicht vom Glase kann in verschiedener Weise vorgenommen werden.

In allen Fällen soll die Glasplatte früher möglichst rein geputzt und frei von Ritzen sein, an welchen die Collodionhaut hängen bleiben konnte. Zweckmässig ist Abreiben der Glasplatte mit Talcum (Federweiss) oder mit Talg, Wachs etc., z. B. Auftragen einer verdünnten Lösung von Wachs in Benzin (1 : 100 oder 1 : 150) oder Aether mittelst eines Lappens und Verreiben bis zum Trocknen. Die zurückbleibende dünne Fettschicht genügt vollkommen, um das Ablösen des Häutchens zu erleichtern.

Hierauf wird auf der Platte ein Collodionbild erzeugt und dieses mit Gelatine, Guttapercha, Kautschuk oder einer neuerlichen Collodionschicht stärker gemacht und hierauf vom Glase abgelöst.

Die Negative, welche dann die Form von biegsamen Häuten haben („Haut-Negative"), sind unzerbrechlich und haben diesen Vortheil, sowie das leichtere Gewicht und angenehmere Verpacken vor Glasnegativen voraus; ferner lassen sich leicht zwei Negative zu Combinations-Drucken übereinander legen. Die Gefahr des Verderbens werthvoller Matrizen, sowie die Möglichkeit des Verzerrens der Schicht durch Feuchtigkeit ist der allgemeinen Anwendung hinderlich.

1. Abziehen durch Uebergiessen mit Gelatinelösung[411]).

Die ganz trockenen (nicht gefirnissten[412]) Negative werden genau horizontal gestellt[413]) und mit folgender warm hergestellter Lösung reichlich (1 bis $1^1/_2$ mm hoch) bedeckt, wobei man beachtet, dass die Gelatine nicht über den Rand fliesst[414]). Die Gelatinelösung ist folgendermassen zusammengesetzt:

411) Die Literatur darüber ist zahlreich: Gaillard (Kreutzer's Jahrber. Phot. 1856. S. 116). Rye (Phot Archiv. 1861. S. 68). Swan (Phot. Archiv. 1864. S. 205; aus Phot. News). Geymet (Phot. Archiv. 1873. S. 157 und 162) lockert die Collodionschicht vor dem Uebergiessen mit Gelatine mittelst Salzsäure (1 : 20). Angerer (Phot. Corresp. 1865. S. 76). M'Glashon (Phot. Corresp. 1871. S. 184; aus Brit. Journ. Phot.) u. A.

412) Gefirnisste Negative pflegt man zuvor abzulackiren s. S. 191.

413) Vorrichtungen hierzu s. Bromsilbergelatine-Emulsion; ferner: Lichtdruck. — Genügende Anleitung und Figuren finden sich auch im 6. Heft dieses Werkes, 2. Theil, S. 102, bei der Beschreibung der Photographie auf Eiweiss.

414) Man beugt dem vor, wenn man die Ränder einfettet oder Papierstreifen aufklebt.

	Husnik[415])	Pizzighelli[416])	Vogel[417])
Gelatine	30 Th.	30 Th.	100 Th.
Eisessig	17½ „	100 „	—
Glycerin	10 „	10 „	10—15 „
Wasser	300 „	200 „	400 „
Alkohol	60 „	—	100 „

Der Glyceringehalt macht die Gelatinehaut nach dem Trocknen geschmeidig; Essigsäure ist nicht nothwendig, hat sich aber bewährt und bei Gegenwart von viel Essigsäure (wie bei einem der obigen Recepte) kann man sogar lackirte Negative sofort abziehen. Der Alkohol erleichtert das Fliessen. Jeanrenaud setzt ausserdem noch auf 100 Th. Gelatinelösung 40 Th. einer zweiprocentigen Alaunlösung zu, wodurch die Bildung von Schimmelflecken auf den abgelösten Häuten beim Aufbewahren an feuchten Orten vermieden wird.

Sobald die Gelatine erstarrt ist (¼ bis 1 Stunde), lehnt man die Platte an die Wand oder trocknet sie auf Stellagen in einem luftigen Zimmer, welches im Winter geheizt sein soll. Das Trocknen dauert 6 bis 12 Stunden, ja sogar 2 bis 3 Tage.

Nach dem vollständigen Trocknen giesst man 1½ proc. Rohcollodion, oder sog. Ledercollodion[418]) oder (nach schwachem Erwärmen) Negativlack auf.

Bevor man zum Ablösen der Schicht vom Glase schreitet, kann man (was niemals schadet) die Platte durch einige Stunden an einen feuchten Ort (Keller) stellen, damit die Gelatine geschmeidiger wird, oder durch 3 bis 4 Stunden über eine Schale mit Wasser legen.

Nachdem man vermittelst kleiner Kerbeeinschnitte am Rande des Negativs sich vergewissert hat, dass sich die Haut leicht und geschmeidig ablösen lässt, durchschneidet man mit einem scharfen Messer die Schicht den Rändern entlang und hebt sie in der Diagonale ab.

Die abgezogene Haut muss in einem Buch zwischen reinen Blättern unter leichtem Druck sofort nach dem Ablösen aufbewahrt werden, weil sie sonst Falten bildet und sich verzieht. Im Copirrahmen ist bei diesen Häuten ein grösserer Druck erforderlich als bei Glasnegativen; man wendet daher fast fingerdicke Einlagen von vulkanisirtem Gummi an.

Um die Bildschicht gleichfalls mit einem schützenden Ueberzug zu versehen, kann man die abgezogene Haut auf der Collodionseite firnissen oder mit einer 1 proc. Benzin-Kautschuk-Lösung (s. S. 143 und 195 Note 421) übergiessen oder die Glasplatte gleich anfangs mit einer Ledercollodionschicht und darauffolgender Benzin-Kautschuk-Schicht überziehen[419]).

415) Husnik's Gesammtgebiet des Lichtdrucks. 1880. S. 115.
416) Katalog der phot. Ausstellung in Wien. 1881. S. 1.
417) Vogel's Lehrbuch der Phot. 1878. S. 405. Ebenso Allgeyer (Handb. d. Lichtdruck-Verfahrens. 1881. S. 62).
418) D. i. Collodion mit Ricinusöl, welches die Haut geschmeidiger macht (s. Note 425).
419) Diese Vorpräparation erleichtert das Ablösen der Coollodionhaut, selbst in Fällen, wo sie sonst am Glase stark adhärirt, z. B. nach vorgenommener Verstärkung mit Blei etc. (s. Eder und Tóth, Phot. Corresp. 1876. S. 225).

2. Abziehen durch Uebergiessen mit Ledercollodion.

Das getrocknete Negativ darf nicht sofort mit Collodion übergossen werden, weil sich sonst die Bildschicht auflöst. Es muss vielmehr zuvor ein schützender Ueberzug von $1^1/_2$ bis 2proc. Benzin-Kautschuklösung[420]), welche geklärt sein soll[421]), Guttaperchalösung[422]), Gummi arabicum[423]) oder Gelatine[424]) aufgetragen werden, worauf der Ueberzug mit Ledercollodion[425]) folgt. Nach dem Trocknen werden die Ränder eingeschnitten und die Haut abgelöst.

Verstärkte Negative müssen zuvor mit Säure gelockert werden. Man giesst auf die nicht lackirten Negative 5 bis 10proc. Salzsäure oder Essigsäure, schwenkt die Flüssigkeit darauf einige Minuten, wäscht ab und gummirt noch nass oder trocknet und überzieht mit der Kautschuklösung und verfährt wie oben. — Mit Kautschuk und Ledercollodion überzogene Negative kann man nach dem Trocknen an den Rändern einschneiden und zur Beförderung des Ablösens in verdünnte Säure (am besten sehr verdünnte Flussäure) legen.

Collodionhäutchen haben die Neigung sich zu falten und wellig zu werden, besonders wenn man sie unter Wasser abgelöst hat; man presst sie dann zwischen Fliesspapier, bis sie trocken geworden sind.

3. Abziehen durch Anpressen von Gelatinefolien.

Man stellt Gelatinefolien her, indem man Glasplatten mit Rohcollodion, dann mit Gelatine übergiesst und nach dem Trocknen abzieht. Hierauf legt man Negativ und Folie tn ein 32° C. warmes Gemisch von Alkohol und Wasser (1 : 1). Sobald man bemerkt, dass die Gelatine anfangen will sich aufzulösen, ohne dass sie vorher gequollen wäre, bringt man unter der Flüssigkeit die Gelatineschicht auf das Negativ und hebt beides zugleich heraus, legt es horizontal auf eine Unterlage, bringt ein Stück geöltes

420) Empfohlen von H. W. Vogel (Phot. Mitth. Bd. 3, S. 171).

421) Kautschuklösung kann man rasch herstellen, wenn man 2 bis 3 g Kautschuk (nicht vulkanisirt) mit 10 bis 20 Th. Chloroform übergiesst, einen Tag stehen lässt, dann 80 Th. leichtes Steinkohlenbenzin zusetzt und einige Tage stehen lässt; solche Lösungen sind immer trüber, aber trotzdem verwendbar. Klare Kautschuklösung stellt man nach Eder und Tóth (Phot. Corresp. 1881. S. 29) dar, indem man 30 g zerschnittenen Kautschuk in ein weites Leinwandsäckchen bindet und in eine mit 1 l Benzin gefüllte Flasche unter die Oberfläche der Flüssigkeit hängt. Nach 6 bis 8 Tagen bildet sich eine klare Lösung, die 1,2 bis 1,5 Proc. Kautschuk enthält. Im Säckchen bleibt ein aufgequollener unlöslicher Rückstand. In halbvollen Flaschen wird diese Lösung im Lichte allmählig verändert; sie wird nach einigen Monaten dünnflüssig und schützt dann die Collodionschicht nicht mehr genügend vor der lösenden Wirkung des aufgegossenen Ledercollodions.

422) Nach Archer wird entweder Guttapercha gelöst in Benzin auf das Glas gegossen und darauf das Collodionbild erzeugt oder es wird das Collodionbild nach dem Trocknen mit Guttaperchalösung überzogen (Journ. phot. Soc. London. 1855. Bd. 2, S. 262 u. 266. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 139, S. 192). Reade sowie die Staatsdruckerei in Wien trugen Guttapercha gelöst in Chloroform auf (Kreutzer's Jahrber. Phot. 1855. S. 13). Alle diese und Andere lösten die Haut ohne weiteren Ueberzug von Rohcollodion ab; aber diese Folien sind äusserst dünn und werden in der Sonne klebrig.

423) Woodbury (Phot. Corresp. 1869. S. 253. Phot. Archiv. 1868. S. 242).

424) 1 Th. Gelatine auf 10 Th. Wasser. — Geymet (Phot. Archiv. 1873. S. 157); Norris (Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 307); Gobert (Phot. Corresp. Bd. 9, S. 90).

425) 3 Th. Collodionwolle, 2 Th. Ricinusöl, 50 Th. Alkohol, 50 Th. Aether. Dieses „Ledercollodion" wurde von Grüne (Phot. Mitth. April. 1865) empfohlen.

Papier oder geöltes Seidenzeug darauf und drückt es sanft mit einem Quetscher (s. Fig. 112 auf S. 203) oder dergl. an. Ist Alles kalt, so haftet die Gelatine fest auf der Bildschicht und kann abgelöst werden[426]).

Nach Husnik gelingt das Abziehen sehr bequem mit solchen Gelatinefolien (welche auch in den Handel kommen), indem man selbe unter kaltem Wasser auf das Negativ legt, herausnimmt, anpresst und nach dem Trocknen abzieht[427]).

4. Abziehen mittelst Anpressen von Papier.

Gobert befeuchtet das Negativ reichlich mit Alkohol von 36°, desgleichen Albuminpapier und presst beide in einem Copirrahmen zusammen. Nach einer Viertelstunde ist der Alkohol absorbirt, man trocknet an der Luft und schneidet die Ränder mittelst eines Messers ein. Man befeuchtet das Papier mit Wasser und zieht nach einigen Minuten das Albuminpapier mit dem fest adhärirenden Bild ab. Man kann das Papier mit Wachs tränken, um es dadurch transparent zu machen, wonach es sehr gut für Pigmentdruck etc. verwendet werden kann[428]).

Oder man überzieht das Negativ (wie oben S. 194 beschrieben) mit dicker Gelatinelösung, trocknet, taucht es zwei Minuten in kaltes Wasser und legt durchsichtiges feines Pauspapier darauf. Nun wird beides herausgenommen, das überschüssige Wasser ausgedrückt und getrocknet. Nachher lässt es sich gut abziehen und bleibt immer egal und faltenlos[429]).

Aehnliche Methoden gaben schon Le Gray 1854 (Photographie S. 110) und De la Blanchère 1859 (L'Art de Photogr. S. 145) an.

5. Uebertragen der abgezogenen und umgekehrten Negative auf Glas.

Man kann abgezogene Gelatinefolien auch sofort zum Copiren verwenden, weil sie widerstandsfähig genug sind. Für den öfteren Gebrauch im Lichtdruck etc. ziehen jedoch Manche vor die Negative auf Glas zu übertragen.

Mittelst Gelatine abgezogene Collodionhäute werden in umgekehrter Lage auf Glasplatten gelegt, welche mit einer Schicht von 1 Th. Gelatine, 300 Th. Wasser und 6 Th. Chromalaun-Lösung (1 : 50) überzogen sind. Man befreit durch Ausquetschen von Luftblasen und überschüssigem Wasser und lässt trocknen.

Eine andere Methode, welche der doppelten Uebertragung von Pigmentpapier nachgebildet ist, gab Liesegang[430]) an.

XIV. Das Negativ-Verfahren mit Silbernitrat-Collodion und Versuche das Collodion durch andere Substanzen zu ersetzen.

A. Negative auf Silbernitrat-Collodion.

Silbernitrat löst sich in Alkohol in nicht geringer Menge; wenig in Aether[431]). Die von einem Collodion gelösten Silbernitratmengen sind gross

426) Johnson (Vogel's Lehrbuch d. Phot. 1878. S. 406).
427) Husnik, Gesammtgebiet des Lichtdrucks. 1880. S. 117.
428) Bull. Soc. franç. 1871. S. 285. Phot. Corresp. 1873. S. 89 und 102.
429) Husnik, Gesammtgebiet des Lichtdrucks. 1880. S. 117.
430) Liesegang, Die Collodion-Verfahren. 1884. S. 107.
431) Verfasser bestimmte die Löslichkeitsverhältnisse des Silbernitrates genauer, weil sie von Werth für die Ausübung des Emulsionsverfahrens und des

genug, um zu photographischen Verwendungen zu dienen. Man kann zu solchem Silbernitrat-Collodion so lange eine alkoholische Bromsalzlösung setzen, bis eine entsprechende Bromsilberemulsion entstanden ist (s. Collodion-Emulsionen). Mit diesem Silbernitrat-Collodion kann aber auch eine Glasplatte überzogen werden und diese in einer wässerigen Jod- oder Bromsalzlösung gebadet werden und auf diese (dem nassen Negativverfahren ähnliche) Weise eine nasse Jodsilberschicht erzeugt werden. Dieser Process heisst auch der „umgekehrte Negativprocess". Die so erhaltenen Jodsilberschichten sind aber mit viel überschüssiger Jodkaliumlösung getränkt, welches dem Jodsilber bekanntlich die Lichtempfindlichkeit raubt, so dass auf diese Weise kein entwickelungsfähiges negatives Bild erhalten werden könnte (S. II. Th. S. 11). Diese Platten müssen daher erst durch nochmaliges Behandeln mit einer Silberlösung sensibilisirt werden, um photographisch verwendbar zu sein.

Poitevin gab 1860 zuerst diesen Process an[432]), welcher in letzter Instanz auf Talbot's Calotyp-Process (s. Theil II dieses Werkes S. 78) zurückzuführen ist. Er löste $^3/_4$ bis $1^1/_2$ Procent Silbernitrat in Collodion auf, überzog eine Glasplatte damit und tauchte sie in eine 2 bis 3procentige Auflösung von Jodkalium; dies kann bei Tageslicht, ja sogar im hellen Sonnenschein geschehen. Um die so gebildete Jodsilberschicht lichtempfindlich zu machen, wäscht man sie im Dunkeln mit viel Wasser und giesst dann etwas 4 bis 5 % haltige Silbernitratlösung darauf und belichtet. Der Vortheil wäre der, am Abende so viele Platten zu präpariren, als man am nächsten Tage braucht, dieselben in einem Troge mit Wasser aufzubewahren und vor der Exposition einfach herauszunehmen und mit Silberlösung zu übergiessen. — Dasselbe Verfahren beschrieben d'Orma[433]), sowie Krone[434]), nur dass sie ein Jod-Bromkalium-Bad benutzten, während Monckhoven[435]) seine mit Silbercollodion überzogenen Platten in einer 4procentigen Bromkaliumlösung badete, wusch und mit Tanninlösung sensibilisirte und als

Obernetter'schen „umgekehrten Negativprocesses" sind. Es lösen 100 Gewichtstheile Weingeist von

	95	80	70	60	50	40	30	20	10	Volumproc.
bei 15°	3,8	10,3	22,1	30,5	35,8	56.3	73,3	107	158	Gew.-Th. Silbernitrat
„ 50°	7,3	—	—	58,1	—	98,3	—	214	—	„ „
„ 75°	18,3	42,0	—	89,0	—	160	—	340	—	„ „

In reinem Aether, sowie in mit Wasser gesättigtem, ist das Silbernitrat nur in Spuren löslich. Ein Alkoholgehalt des Aethers steigert das Lösungsvermögen wesentlich. 100 Gewichtstheile eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol (95°) mit 1 Vol. reinem Aether lösen bei 15° 1,6 Gewichtstheile Silbernitrat auf. 100 Gewichtstheile eines Gemisches von 2 Vol. Alkohol auf 1 Vol. Aether lösen 2,3 Gewichtstheile Silbernitrat (Journ. für pract. Chemie. 17, S. 44. Phot. Mitth. 1878. 15, S. 51). Nach H. W. Vogel beeinflussen auch die Eigenschaften der Collodionwolle die Löslichkeit der Silbersalze im Collodion. Eine gewöhnliche Wolle für nasse Platten lieferte ihm nach Obernetter's Recept ein völlig klares Silbercollodion, eine englische Trockenplattenwolle aber ein Collodion, aus dem sich allmählig Silbersalz in Krystallen ausschied. — Bei der Darstellung des Silbercollodions nimmt man den Alkohol und Aether möglichst wasserfrei, damit man (um eine schnelle Auflösung zu erzielen) das Silbernitrat in wenig siedendem Wasser (die Hälfte seines Gewichtes) lösen kann; der Lösung setzt man das drei- bis vierfache Volum siedendes Alkohol zu und giesst diese Lösung allmählig in das Collodion.

432) Bull. Soc. franç. 1860. S. 113. Phot. Archiv. 1860. 1, S. 102. Cosmos 16, S. 432.
433) Horn, Phot. Journ. 1863. 19, S. 23. Moniteur Phot. 1863.
434) Phot. Corresp. 1873. 10, S. 224.
435) Phot. Corresp. 1871. 8, S. 117.

Collodion-Trockenplatten verwendete, was übrigens schon Krone empfohlen hatte.

Obernetter's „umgekehrter Negativprocess“[436]) ist nichts anderes als das erwähnte Verfahren. Er löst in einem Halbliter-Kolben 5 g Silbernitrat, 1 Tropfen Salpetersäure und 2 cc Wasser, löst das Silber durch Wärme auf und giesst 250 cc 96percentigen Alkohol darauf, dann 6 g Pyroxylin und 150 cc Aether. Das Collodion wird filtrirt und hält sich Monate lang. Will man Jodsilberplatten erhalten, so taucht man die mit Silbercollodion überzogenen Platten in eine 8percentige Jodkaliumlösung; Bromplatten badet man in einer 8percentigen Bromkaliumlösung[437]); für Jodbromplatten mischt man das Bad zu gleichen Theilen. Jod- und Jodbromplatten werden vor ihrer Verwendung mit Wasser gewaschen, mit Silbernitratlösung zweimal übergossen, nass exponirt und wie gewöhnlich mit Eisenvitriol entwickelt. Man erhält dieselben Resultate wie auf nassem Wege. Bromsilberplatten werden nach dem Baden in der Bromkaliumlösung gewaschen und entweder sofort oder nach vorhergehendem Trocknen mit alkalischem Pyrogallol entwickelt. Diese Platten haben ganz den Charakter von Bromsilber-Emulsionsplatten. Die Jodbromsilberplatten nach Obernetter's Verfahren erfordern mehr Sorgfalt, um Fehler (Streifen etc.) zu vermeiden als beim gewöhnlichen Verfahren.

Das Silbernitrat-Collodion zersetzt sich ziemlich rasch im Lichte unter Ausscheidung von metallischem Silber und Bräunung der Flüssigkeit; aber auch im Dunkeln verändert es sich nach Monaten und wird allmählig gelbbraun. Es ist sehr gut und die Haltbarkeit fördernd, wenn man dem Silbernitratcollodion pro 100 cc 1 bis 3 Tropfen Salpetersäure zusetzt.

B. Negative auf Albumin, Gelatine etc.

Das Verfahren mit Albumin und Gelatine wurde schon im II. Theil dieses Werkes (6. Heft) beschrieben. — Hunt erhielt Bilder auf Caseïn, welches er in Ammoniak löste, mit Jodkalium jodirte und silberte[438]).

C. Negative auf jodirten Firnissen.

Verschiedene jodirte Firnisse sind von Monckhoven im Laufe des Sommers 1862 versucht worden. Der weisse Schellackfirniss, mit Jodammonium jodirt, giebt ziemlich rasche Bilder, aber von geringer Feinheit.

Derselbe Firniss, warm aufgetragen, verlangt zwar eine längere Exposition, giebt aber dafür sehr feine Bilder, die man zur Herstellung von Negativs verwenden kann. Besonders lassen sich wegen der Festigkeit der Schicht transparente Glaspositivs auf diese Weise bequem ausführen[439]).

436) Phot. Mitth. 1878. Bd. 14 und 15.

437) Es ist bemerkenswerth, dass die in Jodkalium oder Jodbromkalium getauchten Silberplatten ohne Nachtheil dem Lichte ausgesetzt werden können, weil das überschüssige Jodkalium ihnen die Lichtempfindlichkeit nimmt; erst durch das Silberbad werden sie empfindlich. Die Bromsilberplatten sind aber auch mit überschüssigem Bromkalium lichtempfindlich; das Baden im Bromsalzbad muss also im Finstern geschehen.

438) Martin's Handb. d. Phot. 1857. S. 214.

439) Monckhoven's Handb. d. Phot. 1864. S. 240.

D. Negative auf Cellulose.

Unmittelbar dem Collodionverfahren zur Seite steht das von Monckhoven 1861 angegebene[440]) Verfahren auf Cellulose, welches zwar weniger rasch arbeitet, aber Bilder von viel grösserer Feinheit giebt. Man macht eine Auflösung von Kupferoxyd in Ammoniak, indem man das Oxyd entweder direct im Ammoniak löst, oder dies Alkali wiederholt auf Kupferdrehspäne giesst, welche sich in einem Trichter befinden.

Die Lösung hat eine dunkelblaue Färbung. Man löst darin auf 1 l 10 g Baumwolle und dieselbe Menge Jodkalium. Die Consistenz der Lösung macht es möglich, sie wie gewöhnliches Collodion auf die Glasplatte zu giessen. Das Häutchen ist durchsichtig, färbt sich aber beim Trocknen roth. In diesem Augenblicke taucht man dasselbe in ein Bad von essigsaurem Silbernitrat, welches das Kupferoxyd wegnimmt und die alkalische Jodverbindung in weisses Jodsilber verwandelt.

Das weitere Verfahren ist dasselbe wie auf Collodion.

E. Negative auf Kieselsäure.

Eugen Garneri (Sept. 1861) hat sich einer Lösung von jodirter Kieselsäure bedient, welche er bereitete, indem er Kieselfluorwasserstoffsäure in die Lösung eines Kalisilicats goss, bis die Kalilösung vollkommen neutralisirt war. Die klare Flüssigkeit, welche aus löslicher oder vielmehr gelatinirender Kieselsäure besteht, wird mit Jodkalium jodirt und wie Collodion auf die Glasplatten gebracht. Sobald die Schicht die Consistenz einer festen Gallerte bekommen hat, macht man sie empfindlich, exponirt, entwickelt und fixirt wie gewöhnlich[441]).

Man kann diese Methode vereinfachen, wenn man nach Garneri die Kiesellösung direct bereitet: durch Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu einem alcalischen Silicate.

440) Compt. rend. Bd. 48, S. 645. Erdmann's Journal f. Chemie. 1862. Bd. 85, S. 313. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 205.

441) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 40.

FÜNFZEHNTES CAPITEL.

DUNKLE POSITIVE COLLODIONBILDER AUF HELLEM GRUND. COLLODION-TRANSPORTBILDER. EBURNEUMBILDER ETC.

Literatur:

Morgan, Phot. News. 1879. S. 256. — Phot. News. 1879. S. 258. — Phot. Archiv. 1879. S. 1, 14, 61, 94. — Taylor, Manual of Photographic Chemistry. 1883. S. 307. — Liesegang, Die Collodion-Verfahren. 1884. — Bachrich, Phot. Corresp. 1865. S. 34.

Dunkle positive Collodionbilder (Diapositive) können auf einem weissen Grund sehr zarte Bilder geben, welche oftmals in der Praxis dargestellt wurden. Selten trug man die Collodionschicht direct auf die definitive Unterlage auf, sondern zog vor, sie auf Glas herzustellen und dann zu übertragen.

Man unterscheidet Collodion-Transportbilder, Eburneumbilder und ähnliche mehr.

I. Collodion-Transportbilder.

Unter Collodion-Transportbildern (englisch „Collodion Transfers“) versteht man Collodionpositive von dunkler Farbe auf weissem Papier; hierzu wird zuerst ein positives Bild auf Glas hergestellt und dann auf Papier übertragen.

Diese Bilder hat der Franzose Moitessier im Jahre 1856 zuerst eingeführt[1]); sie wurden von Belloc[2]) 1858 wieder empfohlen und durch Disdéri, der sich in ihrer Anfertigung eine besondere Geschicklichkeit erwarb, fanden sie Verbreitung um das Jahr 1864[3]). Disdéri übertrug Collodionpositive auf weisses Glanzpapier und nannte dies „Porcellan-Photographie“. Zum Zwecke der Vergrösserung tauchten diese Bilder 1879 wieder in England auf[4]).

1) La Lumière. 1856. S. 157, 186 und 190. Horn's Phot. Journ. Bd. 7, S. 5, 71, 78 und 80. Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1856. S. 57. — Auch Caron, Cassagne u. A. beschrieben im selben Jahre ähnliche Processe.

2) Belloc, Compendium des quatre branches de la Phot. 1858. S. 292.

3) Phot. Corresp. 1865. S. 4 und 34.

4) Phot. News. 1879. S. 258.

Die Collodion-Transportbilder sind sehr zart und brillant. Für den Porträtphotographen ist diese Methode ohne Zweifel eine der einfachsten und raschesten, um einzelne vergrösserte Bilder nach Negativen herzustellen. Es handelt sich hierbei im Wesentlichen darum, in der Camera nach einem gewöhnlichen Negativ ein vergrössertes Bild aufzunehmen, dieses in Gold-, Platin-, Palladium-Bädern etc. zu färben und dann auf weisses Papier zu übertragen.

Sie sind für Vergrösserungen in England und Amerika sehr gebräuchlich und Stuart in Chiewik[5]), Jabez Hughes[6]) u. A. üben diese Methode mit Erfolg aus. Jedoch wird die Methode jetzt von den Vergrösserungen auf Bromsilbergelatinepapier verdrängt.

Als Collodion kann jedes Jodbromcollodion dienen, nur muss die Schicht fest sein; man kann das gewöhnliche Collodion aber auch mit $^1/_4$ Rohcollodion verdünnen. Taylor empfiehlt folgendes Collodion, mit welchem er viel gearbeitet hat: Auf 700 Th. 2proc. Rohcollodion wird eine Lösung von 4 g Jodcadmium, 2 g Jodammonium, $1^1/_4$ g Bromcadmium und $^3/_4$ g Bromammonium zugesetzt und Jodtinctur bis zur tief sherrygelben Färbung.

Das zur Aufnahme dienende Glas kann mit Wachs eingerieben sein, wie auf S. 194 für das Abziehen der Collodionhaut vom Glas empfohlen wurde. Es wird wie beim gewöhnlichen nassen Collodion-Verfahren collodionirt, gesilbert und nach einem Negativ exponirt, so dass auf der Glasplatte ein Diapositiv entsteht.

Als Entwickler wird Pyrogallol verwendet und Morgan[7]), Taylor[8]) u. A. empfehlen folgende Vorschrift: 10 Th. Pyrogallol, 6 Th. Citronensäure, 96 Th. Eisessig und 1000 Th. Wasser.

Die Art des Pyro-Entwicklers beeinflusst die Farbe der Bilder; bei Benutzung von Essigsäure ist die Färbung bräunlich, mit Citronensäure und Weinsäure blauschwarz, wonach man das Verhältniss ändern kann. Bei kurzer Belichtung und langer Entwickelung ist die Farbe dunkler, bei langer Belichtung und kurzer Entwickelung warm braun bis roth nuancirt.

Die Entwickelung dauert länger als beim gewöhnlichen Collodion-Verfahren mit Eisenvitriol. Letzterer gibt den Bildern leicht eine ungefällige Färbung; am besten eignet sich noch Eisenvitriol mit Citronensäure (5 Th. Eisenvitriol, 7 Th. Citronensäure, 10 Th. Eisessig und 500 Th. Wasser).

Fixirt wird in Fixirnatron. Cyankalium gibt leicht eine zu helle Färbung, ist aber geeignet einen leichten Schleier wegzunehmen (s. S. 175).

Meistens ist die Färbung nach dem Fixiren eine angenehme. Man kann aber die Bilder dann noch färben: a) Mit neutralem Chlorgold (1 : 100) wird der Ton brillant bläulich. Bilder, welche nach dem Entwickeln rothbraun waren, werden purpurfarbig, ähnlich Eiweissbildern. Ein anderes Bad ist das Rhodangoldbad (Vorschrift s. weiter unten). b) Mit Palladiumchlorid (1 : 100) werden die Schatten tiefschwarz, die Halbtöne perlgrau. c) Mit Quecksilberchlorid (1 : 100 nebst etwas Salzsäure) und darauffolgendes Baden in Fixirnatron (Moitessier, Belloc); jedoch ist diese Färbung nicht so sicher haltbar wie die beiden vorigen. d) Mit Quecksilberchlorid und darauf-

5) Phot. News. 1878. S. 192.
6) Phot. Archiv. 1879. S. 2.
7) Phot. News. 1879. S. 256.
8) Taylor's Manual of Photographic Chemistry. 1883. S. 309.

folgendes Bedecken mit einer Lösung von Cyankalium gesättigt mit Silber oder Fixirnatron gesättigt mit Silber[9]).

Das Bild wird nach dem Waschen noch feucht auf Papier übertragen.

Das Uebertragen ist eine sehr delicate Operation und erfordert viel Geschicklichkeit.

Nach Moitessier[10]) legt man die gewaschene noch feuchte Platte horizontal, giesst destillirtes Wasser darauf und presst ein zuvor befeuchtetes Albuminpapier unter Vermeidung von Luftblasen auf die Collodionschicht. Man stellt dann die Platte auf, wobei man das Papier mit den beiden oberen Ecken gegen das Glas drückt, und lässt trocknen. Schliesslich legt man das Ganze in viel Wasser, worauf nach 10 bis 15 Minuten das Papier mit dem Collodionbilde meist freiwillig herabgeht.

Als Uebertragungspapier kann auch das im Pigment-Verfahren angewendete sog. Doppel-Transportpapier benutzt werden. Ein solches kann man selbst darstellen, wenn man 100 Th. Gelatine in 2000 Th. Wasser in der Wärme auflöst und dann unter Rühren 6 Th. Chromalaun (gelöst in Wasser) zusetzt. Man lässt Papier darauf eine Minute schwimmen und hängt zum Trocknen auf. Vor dem Gebrauch wird dieses Papier $^1/_4$ Stunde lang in nicht zu kühlem Wasser geweicht, um die Gelatine klebrig zu machen, dann auf das noch nasse Bild aufgelegt und mittelst eines Quetschers, Fig. 112, kräftig aufgestrichen. [Der Quetscher ist ein Stück starker Kautschuk *a*, welcher zwischen zwei Holzbrettchen eingeschraubt ist.] Man lässt in horizontaler Lage trocknen und zieht vom Glase ab.

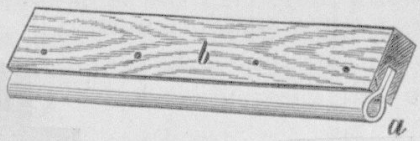

Fig. 112. Quetscher.

Wird das Papier ganz trocken abgelöst, so glänzt die Oberfläche stark. Einen schwächeren Glanz erhält man, wenn man das aufgepresste getrocknete Papier sammt der Glasplatte $^1/_2$ Stunde lang in's Wasser legt und dann erst abzieht. Man klebt in diesem Falle das Bild noch bevor es auf's neue trocken geworden ist auf starken Carton (Liesegang).

Diese Vergrösserungen werden oft mit Oelfarbe oder mit Kreide und Bleistift übermalt[11]).

Auf dieselbe Weise können auch Bilder auf Elfenbein für Miniaturbilder oder Leinwand aufgenommen werden.

A. Martin gab diese Uebertragung auf Holz, Kupfer etc. als Vorlage für Holzschneider etc. schon im Juli 1853 vor der Pariser Academie der Wissenschaften bekannt. Weiteres s. Photoxylographie, Microscopische Photographie, Emailphotographie etc.

9) Dieser Process wurde von Ad. Martin in Paris als Färbungsmethode für Transparentbilder in der Absicht empfohlen, auf der Bildfläche durch Doppelzersetzung pulveriges metallisches Silber auszuscheiden, wodurch die Zeichnung schwarz wurde: 100 Wasser, $2^1/_2$ Cyankalium, 0,4 Silbernitrat (Ad. Martin in einer von ihm bald nach Erfindung des Collodion-Verfahrens herausgegebenen Broschüre über directe Positive. Barreswil und Davanne, Phot. Chemie. 1863. S. 245).

10) Phot. News. 1879. S. 259.

11) Vergl. Liesegang, Die Collodion-Verfahren. 1884. S. 175. Taylor, Manual of Photographic Chemistry. 1883. S. 313.

II. Diapositive auf Milch- und Opalglas.

Bilder (Diapositive) auf Milchglas oder Opalglas können mittelst der nassen Collodionplatten erzeugt und — wie oben erwähnt — gefärbt werden. Diese Bilder erscheinen sowohl in auffallendem als auch in durchfallendem Lichte positiv [12]).

An Stelle des matten Glases oder Opalglases kann auch Spiegelglas mit einer Mattlackschicht (s. S. 187) dienen, resp. ein Ueberzug einer Mischung von Gelatine mit alkoholischer Schellack-Lösung [13]) oder Gelatine mit Milch [14]) oder Gelatine mit Barytweiss (s. Eburneum-Process S. 205, ferner Chlorsilber-Emulsionsprocess).

Für kleine Porträte in Broschen und Armbändern etc. bediente man sich auch des Glimmers (statt Glases) für directe Collodionpositive [15]).

Aehnliche Diapositive etc. werden gegenwärtig nicht mehr mittelst des nassen Collodion-Verfahrens, sondern mittelst Trockenverfahren (Chlorsilbercollodion, Bromsilbercollodion, Chlorsilbergelatine) oder des Pigmentprocesses dargestellt.

III. Eburneum-Process.

Der Eburneum-Process, welcher von F. M. Burgess in Norwich im Jahre 1865 erfunden wurde, besteht darin, dass ein Diapositiv auf Collodion hergestellt und dann mit einer Mischung von Gelatine, Glycerin und Zinkoxyd bedeckt wird. Dadurch entstehen Bilder, welche den Photographien auf Elfenbein oder Opalglas ähnlich und äusserst zart sind. Das Halbdurchsichtige dieser Täfelchen bringt eine reizende Transparenz des Bildes hervor.

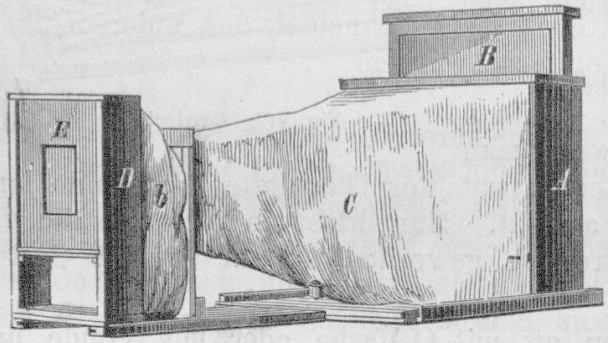

Fig. 113. Burgess' Apparat.

Man geht nach Burgess [16]) in folgender Weise vor: Zuerst wird in der Camera nach einem Negativ ein Diapositiv hergestellt. Die Copircamera *A*, Fig. 113, gleitet bei Burgess' Apparat auf dem Bodenbrett. *B* ist die Visirscheibe. *C* ein Auszug (Sack) aus schwarzem Tuch, welcher durch vier Gummibänder gehalten wird. *D* ist der Kasten für das Negativ

12) Mabley erhielt am 9. Nov. 1852 ein englisches Patent, um Glas oder transparente oder halbtransparente Medien mittelst Collodion zu Fensterornamenten zu verarbeiten. Ferner Josef Glover und John Bold am 20 Febr. 1857 ein englisches Patent für die Herstellung von Photographien auf Opalglas oder emaillirtem Metall. Sie arbeiteten mit gewöhnlichem, sehr klar arbeitendem Jodbromcollodion, exponirten in der Camera und entwickelten mit Eisenvitriol. Nach dem Fixiren behandelten sie mit Quecksilberchlorid, dann mit verdünntem Ammoniak oder Fixirnatron, um eine braune oder schwarze Farbe zu bewirken (Abridgements of Specific. relating to Phot.).

13) Es bildet sich eine zarte milchige Harz-Emulsion (empfohlen von Dr. E. Albert in München statt Opalglas).

14) 30 Th. Gelatine gelöst in 200 Th. abgerahmter Milch.

15) Humphrey, Horn's Phot. Journ. 1856. Bd. 5, S. 64.

16) Phot. Notes. 1865. Phot. Archiv. 1865. S. 185; 1868. S. 163 und 225; 1869. S. 7. Phot. Mitth. Bd. 2, S. 32; Bd. 5, S. 166.

und gegen die Camera zu verschiebbar und nimmt bei *E* das Negativ auf. *B* hält das zerstreute Licht aus dem dahinter befindlichen Objectiv ab und besteht aus schwarzem Tuch. Man richtet den Apparat gegen eine weisse Fläche und erzeugt so ein vergrössertes oder verkleinertes Bild auf der empfindlichen nassen Collodion-Platte bei *B*.

Entwickelt und fixirt wird wie beim Collodion-Transport-Verfahren (S. 201).

Gefärbt können die Bilder werden mit Chlorgoldnatrium (1 : 60).

Die Platte wird hierauf mit einem Papierrande versehen, indem man einen Zoll breite, mit dicker Traganthlösung überzogene Streifen von Silberpapier darauf klebt und $^1/_2$ cm breit in die Höhe biegt. Man erhält auf diese Weise eine Schale, deren Boden durch das Bild selbst gebildet wird. Das Bild wird sodann ganz horizontal gelegt.

Das Eburneumpräparat wird nach Burgess in folgenden Verhältnissen dargestellt:

Farblose Gelatine . . .	100	Gramm
Wasser	400	„
Glycerin	10	„
Zinkoxyd	20	„

Das Zinkoxyd wird mit der Gelatine und etwas Wasser in einem Mörser gehörig zerrieben und dann mit der warmen Gelatine gemischt. Man hält das Präparat etwa 6 bis 8 Stunden warm, damit sich die gröberen Theile des Zinkoxyds absetzen können. Nachdem dies geschehen, lässt man kalt werden, hebt die Masse aus dem Gefäss und schneidet den unteren Theil weg, wodurch alle groben Theile entfernt werden.

Zarter sind Baryt-Emulsionen[17]).

Die weisse Substanz lässt sich aufbewahren. Vor dem Gebrauch nimmt man für eine ganze Platte 60 g davon und erwärmt dies in einem Gefäss, welches man in Wasser von 32° C. stellt. Nachdem die Masse flüssig geworden, giesst man die Flüssigkeit in eine Mensur und lässt sie einige Minuten stehen. Die Luftblasen heben sich und wenn man die oberen 15 ccm abgiesst, wird der Rest ganz blasenfrei sein. Diesen giesst man auf das umrandete Bild; er trocknet zu der Dicke eines Bristolcartons ein. Die Platte bleibt in horizontaler Lage, bis die Gelatine fest geworden, was eine Zeit von fünf Minuten bis 1 Stunde erfordert. Zum völligen Austrocknen bringt man sie sodann in den Trockenkasten und und trocknet in der Wärme.

Nach dem Trocknen überzieht man die Gelatine mit Collodion, durchschneidet die Ränder und hebt das Blatt ab. Das Zuschneiden geschieht mit der Scheere.

Durch die den „Eburneum-Bildern“ gegebene Unterlage lässt sich der Ton noch beliebig verändern. Eine wunderbar reiche Wirkung erhält man durch Unterlegen von Gold, wie es bei Elfenbeinmalereien angewendet wird.

In Wasserfarben ausgeführt sind sie von Elfenbein-Miniaturen schwer zu unterscheiden.

17) Man löst 5 Th. Gelatine, 6 Th. Chlorbarium in 100 Th. Wasser; andererseits 15 Th. schwefelsaures Natron, 5 Th. Gelatine in 100 Th. Wasser und mischt beide. Es bildet sich eine feine weisse Emulsion von Bariumsulfat; das nebenbei entstehende Chlornatrium kann durch Waschen mit Wasser (ähnlich wie bei allen Gelatine-Emulsionen) entfernt werden.

In neuerer Zeit wurden die Collodion-Eburneum-Bilder durch ähnliche Pigmentbilder ersetzt.

IV. Albaprocess.

Hierher gehören auch die Albaplatten, welche dünne, weiss überzogene Glasplatten[18]) sind, auf denen ein positives Collodionbild sich befindet.

Meistens werden die Bilder auf Albaplatten gegenwärtig nicht mittelst des nassen Collodionverfahrens copirt, sondern mit Chlorsilbercollodion oder Pigmentpapier.

18) Nach einem Patente von Risse (Deutsches R.-P. 8604) wird eine haltbare Decke für Albaplatten hergestellt, durch Ueberziehen lackirter Eisentafeln mit Barytcollodion (60 Th. schwefelsaurer Baryt auf 200 Th. Collodion), Einlegen derselben in eine Lösung von Gelatine und Chromalaun und Wiederholen dieser Präparation dargestellt werden (Phot. Corresp. 1880. S. 70. Phot. Mitth. Bd. 16, S. 314. Patentbl. 1880. Nr. 6). — Oder man reibt Zinkweiss, Caolin u. dergl. mit Collodion in einer Reibschale zusammen, schüttelt, lässt 10 Minuten absetzen und überzieht damit Ferrotypplatten. Nach dem Erstarren des Collodions legt man in Wasser, dann in eine Lösung von 1 Gelatine, 1 Arrowroot, 2 Zucker und 100 Wasser (Phot. Archiv. 1876. S. 127).

SECHZEHNTES CAPITEL.

HELLE BILDER AUF DUNKLEM GRUND. DIRECTE POSITIVE IN DER CAMERA. PANNOTYPIE. FERROTYPIE.

Literatur für directe Glaspositive und Bilder auf Wachsleinwand (Pannotypie) etc.:

Barreswil und Davanne, Anwendung der Chemie auf die Photographie. Deutsch 1860. (Desgleichen andere Auflagen dieses Werkes). — Bertsch, Photographie sur verre. 1852. — Godard, ABC de la Photographie. 1854. — Le Gray, Photographie. 1854. — Belloc, Compendium des quatres branches de la Photographie. 1858. — Weiske, Handbuch des Pannotypisten. 1859. — Krüger, Vademecum des practischen Photographen. 1858. — Heinlein, Photographicon. 1864. — Burgess, The Photograph and Ambrotype Manual. 1858. — Hardwich, Manual der photographischen Chemie. 1863; ebenso die englischen Ausgaben. — Towler, The Silver Sunbeam. 1864. — Brebisson, Traité complet de photographie sur collodion. 1855. — Bride, l'Amateur photographe. 1862. — Humphrey, A practical manual of the collodionprocess. 1857. — Krause, Das Ganze der Pannotypie. 1858. — Leborgne, Photographie. 1853. — Myalls, ABC der Photographie. 1860. — Löcherer, Die Darstellung direct positiver Lichtbilder auf Glas und Wachsleinwand. 1857.

I. Directe Positive auf Glas.

Betrachtet man ein sehr kurz belichtetes [1]), ganz schleierloses und nicht zu lang entwickeltes Negativ (d. h. in der Durchsicht negatives Bild) in der Aufsicht, so erscheint das Bild positiv. Dies tritt am deutlichsten hervor, wenn das Silber des Bildes von sehr heller Farbe ist und man die Glasplatte über einen schwarzen Grund hält. Die Lichter und Halbtinten in solchen Bildern werden ausgedrückt durch das hell gefärbte reducirte Silber und die Schatten durch den durchblickenden schwarzen Grund.

Da diese Bilder wie erwähnt in der Durchsicht als schwache negative Bilder, in der Aufsicht aber als positive erscheinen, so nennt man sie oft Ambrotypen, seltener Amphytypen und Amphipositive [2]).

Die Bedingungen zur Erzielung solcher directer Positive sind klare durchsichtige Schatten, Freiheit von Schleier und Flecken und weisse (helle)

1) Ein Viertel der Zeit für ein Negativ.
2) Schouwaloff, Bull. Soc. franç. Phot. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860. Bd. 1, S. 31.

Farbe des Silberniederschlages. Da das Bild nur sehr schwach sein soll, so genügt viel kürzere Belichtung als bei Collodionnegativen.

Das Collodion ist ungefähr jenes, wie für Ferrotypen (s. S. 209), desgleichen die Entwickelung. Das Silberbad soll sehr sauer sein. Fixirt wird (der helleren Farbe des Silberbades wegen) mit Cyankalium.

Durch Behandlung mit Quecksilberchlorid-Lösung[3]) oder sog. Alabasterflüssigkeit[4]) treten die Weissen besser hervor (wie schon Archer angab), weil sich Quecksilberchlorür niederschlägt; jedoch macht diese Färbung die Bilder eigenthümlich kalt und mit der Zeit vergilben die Weissen und werden schmutzig, weshalb schon Godard 1854, Hardwich[5]) u. A. die Quecksilberfärbung verwarfen.

Die Rückseite des Glasbildes wird mit schwarzem Papier[6]), Leinwand, Sammt (schwarz oder violett) oder schwarzem Lack[7]) überzogen, indem man letzteren mittelst eines Dachshaarpinsels auf der Collodionfläche aufträgt, oder auch auf der Glasseite, wonach aber dann die Bildseite durch einen klaren Negativlack geschützt werden muss.

Die Bilder können mit Staubfarben colorirt werden (s. hierüber bei Ferrotypie).

Die Zerbrechlichkeit der Positive auf Glas veranlasste zur Einführung der Bilder auf Wachsleinwand (Pannotypie) und schwarz lackirten Eisenplatten (Ferrotypie, Melainotypie).

II. Directe Positive auf Wachsleinwand (Pannotypie) etc.

Die Pannotypie — vom lateinischen pannus, Tuch[8]) — wurde 1853 von der Firma Wulff und Co. in Paris der französischen Academie der Wissenschaften vorgelegt und im August 1853 versandte sie ein Circular, worin sie ihr Verfahren gegen den Preis von 100 Franken zu lehren sich erboten[9]).

Die Bilder auf schwarzer Wachsleinwand können erhalten werden, indem man das Collodion direct auf derselben aufträgt[10]) oder bequemer und sicherer durch Uebertragung vom Glase auf die Wachsleinwand, was eben Wulff empfahl.

3) 20 Th. Quecksilberchlorid, 500 Th. Wasser, 5 Th. Salzsäure (Bertsch).

4) Die Alabasterflüssigkeit besteht aus: 2 Th. Eisenvitriol, 5 Th. Quecksilberchlorid, $1^1/_2$ Th. Kochsalz und 100 Th. Wasser (Liesegang, Phot. Archiv. 1860. S. 133).

5) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 155.

6) Bertsch, Le Gray u. A.

7) Z. B. 100 Th. Terpentinöl, 20 Th. Asphalt, 4 Th. weisses Wachs, 1 bis 2 Th. Lampenschwarz (Brebisson, Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 95); oder 3 Th. Kautschuk, 200 Th. Asphalt in 500 Th. Petroleumbenzin unter Erwärmen gelöst (Hardwich). Kautschuk verhindert das Rissigwerden des Lackes. Oder 1 Th. Canadabalsam, 4 Th. Asphalt, 4 Th. Chloroform (Towler). Das Häutchen muss vor dem Lackiren mit einer Gummilösung überzogen werden. Sobald die Gummischicht trocken ist, giesst man den Firniss auf. Ohne Gummiüberzug würde der Asphalt das Häutchen durchdringen und dem Bilde einen grauen Ton geben.

8) Der von Truchelat vorgeschlagene Name Linotypie (La Lumière. 1855. S. 52) ist nicht gebräuchlich.

9) Horn's Phot. Journ. 1854. Bd. 1, S. 76. Liesegang, Die Collodion-Verfahren. 1884. S. 10.

10) Gayetty (Horn's Phot. Jorn. 1854. Bd. 1, S. 59), Girod (Hoorn's Phot. Journ. 1855. Bd. 2, S. 96) u. A.

Um das Collodionbild, welches nach dem S. 207 gegebenen Andeutungen oder wie ein Ferrotyp dargestellt wird, vom Glase abzulösen wird die Platte in verdünnte Säure (Schwefelsäure 1 : 20, Essigsäure 1 : 6 oder sehr verdünnte warme Salpetersäure) getaucht[11]) und dann mit gewissen Kunstgriffen durch Anpressen auf schwarze Wachsleinwand übertragen[12]).

Aehnlich ist die Uebertragung auf Leder, Papier[13]), schwarz lackirtes Blech[14]) etc.

Kloen und Jones erzeugten die Bilder auf schwarzem Papiermaché[15]).

Die directen Collodionpositive wurden niemals gerne von den Photographen angewendet, weil man lieber Porträte in grösserem als kleinerem Formate erzeugt und bei grösseren künstlerisch ausgeführten Bildern kann man kaum dem Wunsche widerstehen statt eines Positivs lieber ein schönes Negativ zu erzeugen, um damit eine unbestimmte Anzahl Positive auf Papier zu erhalten.

Gegenwärtig werden directe Collodionpositive fast nur in Form von Ferrotypen als Gelegenheits-Photographien angefertigt und nur wenige stabile Etablissements befassen sich damit.

III. Die Ferrotypie.

Literatur für die Ferrotypie:

The Ferrotypers guide, by an active Ferrotyper. Scovill Manufacturing Company. New-York. 1883. — Montalti, Procede pratique de Ferrotypie. 1881. — Estabrooke, The Ferrotype and how to make it. New-York. 1883. — Heighway, The Ferrotype, Photographic News. 1881. S. 29 u. ff. — Trask, Der practische Ferrotypist. Photographisches Archiv. 1873. S. 12 u. ff. (nach dem Englischen: Trask, The practical Ferrotyper); das in Liesegang's Verlag erschienene Büchlein „Ferrotypie. Von einem amerikanischen Ferrotypisten" ist grösstentheils ein Abdruck obiger englischer Werke. — Monckhoven, Nouveau procédé de Phot. sur plaque de fer. 1858; deutsch Phot. Archiv. 1874. S. 169.

Bei der Herstellung directer Positive in der Camera verdrängte allmählig die schwarz lackirte Eisenplatte die anderen Stoffe.

Während man früher wohl alle hellen Collodionpositive auf schwarzem Grunde Melainotypen[16]) nannte, bezeichnete man schon zu Ende der fünfziger oder Anfang der sechsziger Jahre hauptsächlich die Bilder auf Eisenblech damit oder wählte den gegenwärtig allgemein üblichen Namen Ferrotypen[17]).

11) Man kann die Schicht an den vier Rändern zuvor einschneiden.

12) Weiske presste das bis zum beginnenden Dampfen erwärmte Wachstuch auf die feuchte Collodionschicht. — Oder man übertrug das Bild zuerst auf Fliesspapier, dann erst auf Wachsleinwand (Wulff u. A.). — Oder man übergiesst das getrocknete Collodionbild mit Spiritus, legt die Wachsleinwand darauf, presst an und lässt trocknen (Sire, Brun und Chapelle, Dingler'e Polytechn. Journ. Bd. 138, S. 109; aus Compt. rend.).

13) Solches Papier wird mittelst Asphalt, Terpentin, gekochtem Leinöl, Kautschuk und Benzin hergestellt (Towler a. a. O.). — Zaffar erzeugte Collodionpositive auf im Lichte geschwärztem photographischem Papier (Phot. News. Bd. 5, S. 46. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 175.

14) Gaudin löste das Collodionhäutchen in Wasser ab und fing es unter Wasser auf schwarz lackirtem Eisen- oder Kupferblech auf (Horn's Phot. Journ. 1855. Bd. 3, S. 75).

15) Englisches Patent vom 5. Dec. 1856 (Abridgements of Specification relating to Phot. 1861. S. 76.)

16) Von dem griechischen μέλας = schwarz.

17) Vom lateinischen ferrum = Eisen.

Die Eisenplatte hat vor den übrigen Stoffen den Vorzug, dass sie steif und unzerbrechlich, somit leichter zu behandeln ist; sie lässt sich leicht zerschneiden und in Brochen, Medaillons etc. bequem einfügen.

Die „Melainotypen" wurden zuerst von Hamilton L. Smith in Nordamerika beschrieben und von ihm und Griswold in Peekskill im Staate New-York eingeführt[18]). Ersterer nahm ein Patent und überzog nach demselben eine Metallplatte mit einer eingekochten Mischung von 57 Th. Asphalt und 1000 Th. Leinöl nebst Umbra oder Lampenschwarz; darauf wurde ein Collodionbild erzeugt.

Das Smith'sche Patent erwarben Peter Neff im Jahre 1857, welcher die Fabrikation der Platten bis 1863 betrieb; im selben Jahre begann Griswold die Fabrikation. Es wurden die Platten Ferrotyp-, Melainotyp-[19]), Adamantean-[20]), Phönix-[21]), Excelsior-, Union-Platten etc. genannt.

Seit 1870 kommen neben den schwarz lackirten Eisenplatten auch solche von chokoladebraunem Ueberzug in den Handel, worauf Hedden 1870 ein amerikanisches Patent nahm. Diese fanden sehr günstige Aufnahme bei den Ferrotypisten, da sie den Bildern mehr Wärme und Leben verleihen als das kalte Schwarz.

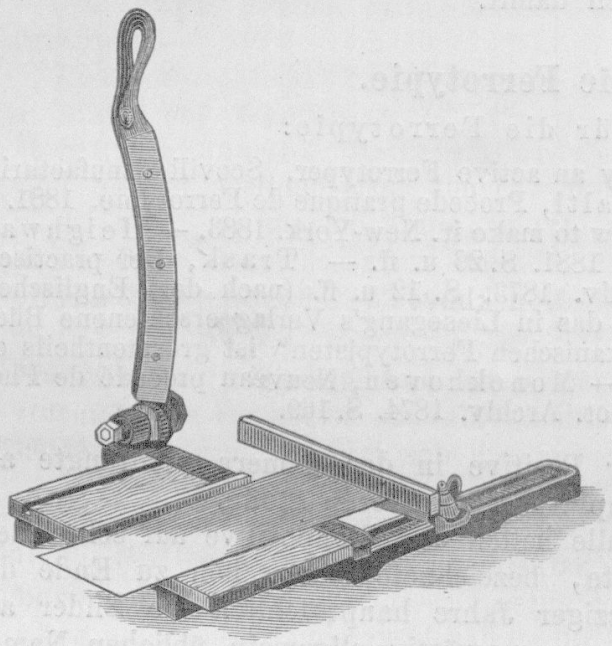

Fig. 114.
Newton's Reliance-Ferrotyp-Schneide-Maschine.

Das Lackiren des Eisenbleches geschieht mittelst Asphalt[22]).

Zum Ausbessern von Ferrotypplatten löst Gage 1 Th. Canadabalsam, 4 Th. Asphalt, 4 Th. Chloroform. Abgestossene Ränder, welche das Silberbad in Folge des blossgelegten metallischen Eisens verunreinigen könnten, werden durch Eintauchen damit lackirt[23]).

Die Eisenplatten kommen meistens im Formate von 10×14 engl. Zoll $= 25 \times 35$ cm, resp.

18) Liesegang, Die Ferrotypie. S. 14. Humphrey's Journ. 1856. Bd. 8, S. 98. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1856. S. 117.

19) Von Smith sowie von Neff so genannt.

20) Von Hedden, Dean und Emerson in Worcester (Massachusetts) auf den Markt gebracht.

21) Hedden trat 1867 aus dem in voriger Note erwähnten Compagnie-Geschäft aus und begann die Fabrication der Phoenixplatten.

22) Nach Smith (a. a. O.) verfährt man wie folgt: Man mischt 57 Th. Asphalt mit 1000 Th. ungekochtem Leinöl und der nöthigen Menge Lampenschwarz oder Umbra und kocht so lange bis eine Probe davon, die man auf eine kalte Fläche tropfen lässt, nicht mehr auseinanderfliesst. Die Mischung wird dann dick genug sein, ist sie zu dick, so verdünnt man sie mit Terpentinöl. Sie wird mit einem Pinsel auf das Eisenblech aufgetragen. Die Platte wird dann im Lackirofen erhitzt bis der Firniss fest geworden; sie wird dann zum zweiten Male überzogen, wieder erhitzt und zum Schlusse mit Polirpulver polirt.

23) Humphrey's Journ. Bd. 11, S. 322. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 133.

entsprechend zerschnitten in den Handel. Will man die Platte selbst zerschneiden, so fasst man sie mit Zwirnhandschuhen an und schneidet sie mit einer Scheere oder einer eigenen Schneide-Maschine auseinander. Fig. 114 zeigt Newton's „Reliance-Ferrotyp-Schneide Maschine", welche 100 Dutzend in der Stunde zu schneiden erlaubt und den Lack nicht absprengt[24]). Sie ist auch zum Papierschneiden tauglich.

Die Ferrotypplatten verderben das Silberbad nicht, wenn sie gut lackirt sind; das freiliegende Metall an den Kanten schadet nicht, dagegen ruiniren rostige Eisenplatten bald das Silberbad.

Zur Herstellung von Ferrotypen dienen folgende Präparate:

Das Collodion soll ganz klar arbeiten. Man benutzt:

	I.	II.	III.
Alkohol	240 Th.	480 Th.	500 ccm
Aether	240 „	480 „	500 „
Jodammonium	4 „	6 „	10 g
Jodcadmium	2 „	6 „	—
Bromcadmium	2 „	5 „	$2^1/_2$ g
Collodionwolle	6 — 8 „	5 — 10 „	10 g

I. Estabrooke's Ferrotyp-Collodion. Damit fast identisch ist die Vorschrift, welche in Liesegang's „Ferrotypie" aufgenommen ist, nur ist in letzterem mehr Aether und weniger Alkohol vorgeschrieben (300 : 180). II. Trask's Ferrotyp-Collodion. III. Monckhoven's Collodion für directe positive Bilder in der Camera.

Je älter das Collodion desto besser ist es im Allgemeinen; niemals soll es vor 8 bis 10 Tagen verwendet werden. Manche setzen etwas Jodtinctur oder Salpetersäure oder dergl. zu, um dadurch das lange Lagern zu ersetzen (vergl. S. 136).

Das Silberbad ist eine Lösung von 80 bis 100 Th. Silbernitrat in 1000 Th. Wasser, 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure und 25 ccm Jodkaliumlösung (1 : 100). Es muss immer im guten Zustande gehalten werden und wird öfters durch Sonnen (vergl. S. 153) u. dergl. gereinigt, sobald es nicht ganz klare Bilder gibt.

Die Ferrotypplatte wird in derselben Weise, wie wir es gelegentlich des nassen Collodion-Verfahrens S. 144 u. ff. beschrieben haben, collodionirt, gesilbert und entwickelt.

Als Entwickler dienen Eisenlösungen, welche das Bild sehr zart und mit heller Farbe herausbringen; sie haben folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
Eisenvitriol	1 Th.	13 g	6 g	$2^1/_2$ g
Wasser	16 „	420 g	100 ccm	100 ccm
Essigsäure	1 „	—	8 „	2 „
Alkohol	1 „	22 g	6 „	3 „
Salpetersäure	—	22 Tropfen	—	5 Tropfen
Kalisalpeter	—	—	1 g	1 g

24) Newton in Liverpool, 5. South John-Street, verkauft sie um 1 Pfd. St. 17 s.

I. ist ein in Amerika und England sehr gebräuchliches Recept (Trask, Estabrooke, Heighway). II. Kleffel's Entwickler, welcher helleres Silber reducirt[25]). III. Monckhoven's Entwickler für mattweisses Silber. IV. Monckhoven's Entwickler für glänzende metallisch weisse Niederschläge; zu dem Entwickler IV. werden vor dem Gebrauch auf obiges Quantum 1 ccm Silbernitrat-Bad zugesetzt[26]). — Zusatz von etwas Schwefelsäure zu einem der Entwickler macht die Farbe des Silberniederschlages weisser.

Sehr schöne Resultate liefert eine Mischung von altem, schon einmal gebrauchtem Entwickler mit frischen. Zu diesem Zwecke fängt man den von der Platte während des Entwickelns abfliessenden Entwickler in einer Schale auf und filtrirt ihn dann vor dem neuerlichen Gebrauch durch Papier oder Baumwolle; man mischt dann 2 Theile alten Entwickler mit 1 Theil neuen. Für zu lange Expositionen nimmt man mehr vom alten Entwickler, im entgegengesetzten Falle verfährt man umgekehrt.

Die Bäder mit Salpeter oder Salpetersäure geben weisses Silber, sind aber geneigt dem reducirten Silber einen metallischen Glanz zu geben, welcher den Ferrotypen einige Aehnlichkeit mit den Daguerreotypbildern verleiht, was jedoch mitunter mangelhaft erscheint.

Die Entwickelung der Ferrotypen muss im richtigen Augenblicke unterbrochen werden; man beurtheilt das Bild in der Daraufsicht, was bei einiger Uebung leichter als bei Glasnegativen erscheint.

Als Fixationsmittel dient Cyankalium, welches das Bild brillanter als Fixirnatron[27]) macht.

Ein zu lange entwickeltes Ferrotyp erscheint nach dem Fixiren monoton. Man übergiesst es dann mit Cyankalium, dem etwas Jodtinctur zugesetzt wurde (vergl. S. 175); dadurch werden die Schatten klar und treten kräftig hervor.

Durch Behandeln mit Quecksilberchlorid kann man schöne Weissen erhalten; es gilt hier Alles, was auf S. 208 darüber erwähnt ist.

Das fixirte Bild wird mit Brunnenwasser gut gewaschen, schliesslich mit destillirtem Wasser oder Regenwasser gut abgespült[28]), getrocknet und lackirt.

Manche empfehlen hierzu gewöhnlichen Negativlack, z. B. reinen weissen Schellack-Firniss (s. S. 182), welcher in der That sehr gut entspricht, wenn er farblos (aus gebleichtem Schellack) ist; er wird auf die erwärmte Platte aufgetragen. Gewöhnlicher Negativlack macht die Bilder oft gelblich. Gute Resultate liefert auch Benzinfirniss, welcher kalt aufgetragen wird. Man löst 120 g gepulvertes und getrocknetes Dammarharz in 1 l Benzin. Die Platte braucht nicht erwärmt zu werden, soll aber ganz trocken sein. Es ist bemerkenswerth, dass ein wenig Wasser den Lack trüber macht.

Man hat auch vorgeschlagen dem Firniss etwas Fuchsin oder Anilinviolett zuzusetzen, um den gelblichen Stich der Lichter zu vermeiden[29]).

Ferrotypen können mit Carmin und Fleischfarbe (Staubfarbe) colorirt werden. Man braucht einige sehr feine weiche Pinsel zum Auftragen der

25) Kleffel's Handbuch der pract. Phot. 1880. S. 398.
26) Monckhoven's Traité général de Phot. 1880. S. 171.
27) Wenn man mit Fixirnatron fixirt, taucht man das Bild zuvor in schwaches Salzwasser; die Weissen werden dadurch schöner.
28) Hartes Wasser hinterlässt nach dem Eintrocknen weisse Flecken und zwar in Folge der zurückbleibenden Kalksalze.
29) Phot. Archiv. 1878. S. 20.

Farbe auf die Collodionschicht. Hierauf stäubt man mittelst eines grossen Pinsels die überschüssige Farbe ab. Man kann auch mit Wasserfarben coloriren, wenn man die Ferrotypen vor dem Trocknen mit einer dünnen Gummilösung übergiesst. Hierauf wird gefirnisst.

Als Apparate zur Aufnahme dienen meistens sog. Multiplicator-Apparate, wie wir solche schon im I. Theil S. 396 beschrieben haben. Man erhält dadurch mit einer Exposition mehrere Bilder.

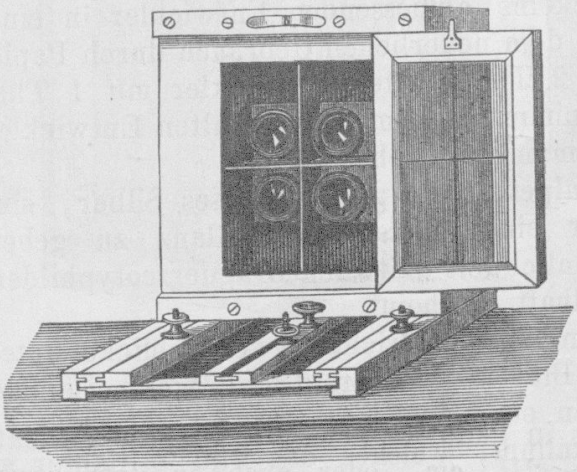

Fig. 115.

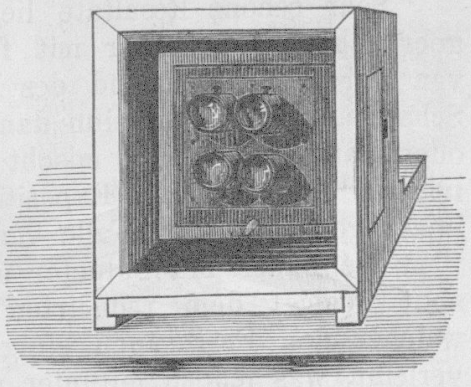

Fig. 117.

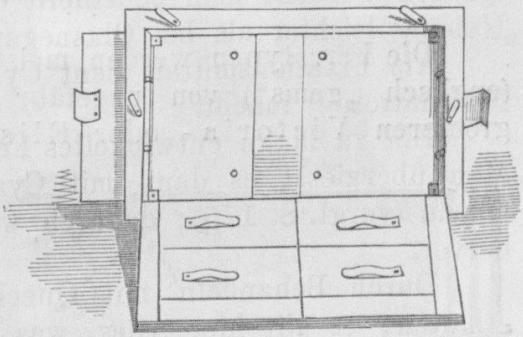

Fig. 118.

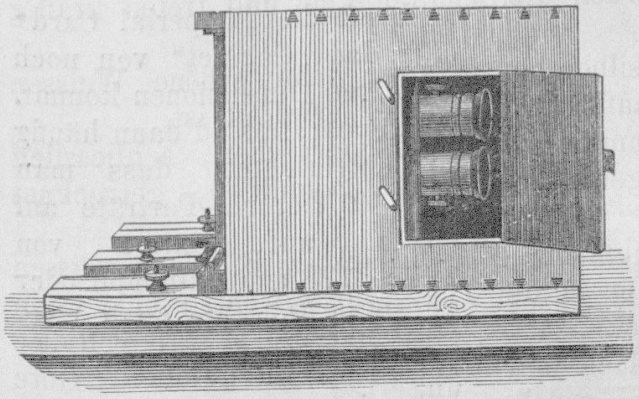

Fig. 116.

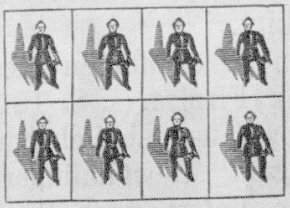

Fig. 119.

Ferrotyp-Camera.

Fig. 115 bis 119 zeigt eine ältere Ferrotyp-Camera[30]) mit vier Objectiven. Fig. 115 zeigt die Rückseite derselben mit den Scheidewänden für jedes Objectiv und der Visirscheibe. Fig. 116 macht das Seitenthürchen zum Richten jedes einzelnen Objectives und Fig. 117 die Vorderseite, welche durch eine Klappe schliessbar ist, ersichtlich. Die Cassette, Fig. 118, kann die Platte durch Verschiebung zweimal zur Exposition bringen, so dass 8 Bilder auf einer Platte entstehen, Fig. 119. (Ausführliche Beschreibung s. I. Theil dieses Werkes S. 396 u. ff.)

30) Schaeffner in Paris (Passage du Buisson St. Louis) verkauft eine Ferrotyp-Camera mit 12 Objectiven um 120 fr., Liesegang in Düsseldorf complete Apparate um 60 Mark.

In Fig. 120 und 121 ist eine neuere amerikanische Ferrotyp-Camera mit 9 auf einer Metallplatte befestigten Objectiven, ausziehbarer Balgcamera und Vorrichtung zum Verschieben der Cassette abgebildet.[31])

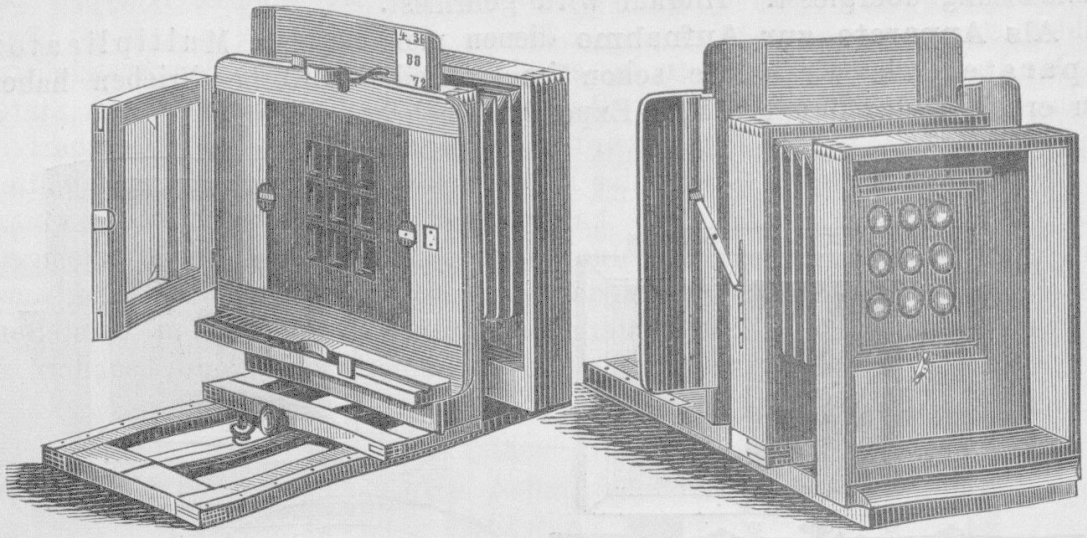

Fig. 120. Fig. 121.

Amerikanische Ferrotyp-Camera.

Die Ferrotypen werden meistens in ganz kleinem, sog. Bijou-Formate (englisch „gems“) von ungefähr $2 \times 2^1/_2$ cm, oder auch in dem etwas grösseren Victoria- oder Elisabeth-Formate von $2^3/_4 \times 4^3/_4$ cm bis 4×5 cm Bildgrösse aufgenommen; wozu in Amerika noch oft die „Imperial Card“ oder das „Cabinet“ von noch grösseren Dimensionen kommt. Die Apparate sind dann häufig so eingerichtet, dass man z. B. 9 Victoria-Porträte auf einmal auf Platten von 127×178 mm aufnimmt oder 36 Bijou-Porträte nach viermaliger Cassetten-Verschiebung[31]).

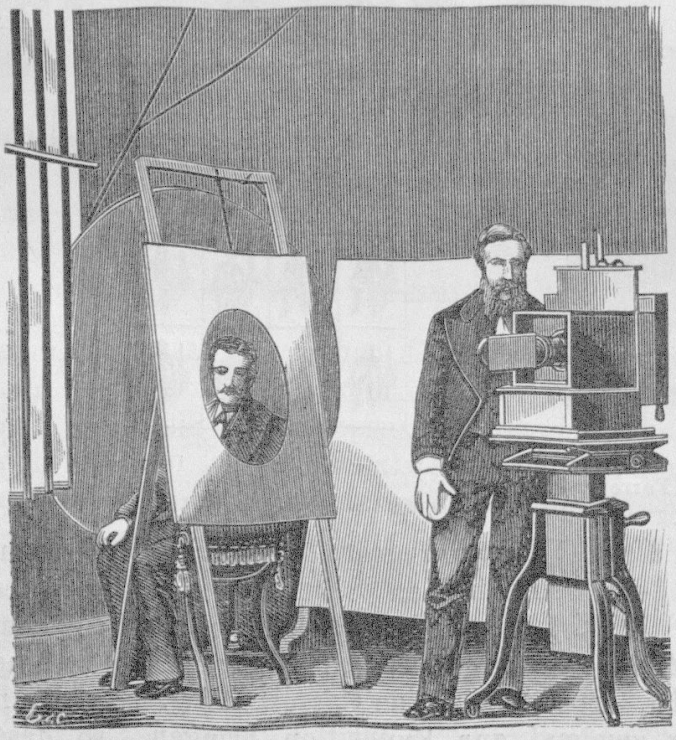

Fig. 122.
Herstellung von Medaillon-Ferrrotypen unter Anwendung eines Umkehrungsprisma.

Werden die Ferrotypen wie gewöhnlich mit Objectiv und Camera aufgenommen, so erscheint das Bild verkehrt (das Rechte nach links gekehrt), ähnlich wie dies bei Daguerreotypen (s. I. Theil S. 267) der Fall ist. Man muss dann mittelst Spiegeln oder Prismen das Bild umkehren (vergl. I. Theil S. 267).

Meistens wird dieser Umstand nicht berücksichtigt, ausser z. B. beim Militär, wo der Säbel auf die andere Seite gegeben werden muss etc.

31) Preis bei Schaeffner (Paris) complet 250 f.

Bei einzelnen grösseren Ferrotypbildern kann man, wie erwähnt, mittelst Prismen oder Spiegeln das Bild umkehren, weil oftmals eine Seite eines Menschen charakteristische Merkmale hat. Eine solche Anordnung zeigt Fig. 122, in welcher auch die Vorrichtung für Medaillon-Ferrotypen abgebildet ist.

Medaillon-Ferrotypen lassen sich mittelst eines ovalen Ausschnittes in einem grossen Stück grauer Pappe herstellen, das auf einem Stativ befestigt ist (Fig. 122). Dieses wird dicht an den Sitzenden und scharf in den Brennpunkt gestellt, so dass das Bild durch das Oval scharf abgeschnitten wird. Der eine Rand des Ovals kann eine auf demselben markirte weisse Linie und der andere Rand eine dunkle Linie haben, ähnlich wie diejenigen, welche bei dem Abdrucken des Medaillons sich bilden. — Man kann auch Medaillon-Bilder mit hellem Hintergrund und schwarzem Rand herstellen, wenn man die ovale Maske nicht zwischen Camera und Figur, sondern in die Camera vor die Platte legt.

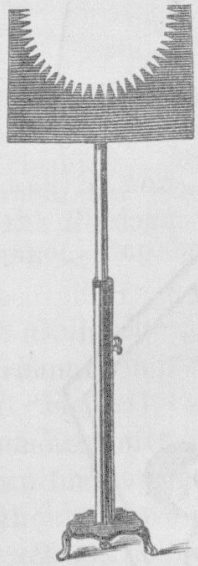

Fig. 123.
Schirm für Vignetten-Ferrotypen

Fig. 124.
Einrahmung von Ferrotypen.

Vignetten-Ferrotypen kann man dadurch herstellen, dass man einen weissen Schirm mit einem ovalen, halbovalen, birnförmigen Ausschnitte und strahlenförmig ausgezackten Rändern (Fig. 123) zwischen den Sitzenden und die Linse in einer solchen Entfernung von der letzteren stellt, dass er sich ganz ausserhalb des Brennpunktes befindet. Die gezähnten Ränder erscheinen auf der Visirscheibe unscharf und verschwommen und geben auf diese Weise einen abschattirten Uebergang. Der Rahmen lässt sich auf- und niederschieben und kann auch an einem Kopfhalter mit zwei Gelenken befestigt sein.

Wird eine Vignette auf einen dunklen Hintergrund hergestellt, so muss der Rahmen so angebracht sein, dass er sich im Schatten befindet, damit er mit der Tiefe des Schattens des Hintergrundes übereinstimmt. Dies lässt sich erreichen, dass man den Rahmen von dem Lichte wegwendet, vorausgesetzt, dass es nicht der Gestalt der Vignette Eintrag thut.

Das Fertigstellen der Ferrotypen erfordert besondere Sorgfalt. Dieselben werden nach dem Lackiren auf der Rückseite, resp. um die Ränder herum, mit Papier eingefasst. Es werden gummirte Papier-Vignetten (mit

aufgedrückter Firma etc.) befeuchtet und auf die Rückseite der Ferrotypplatte mit einem reinen Tuch angepresst.

Vor dem Abliefern an das Publicum legt man die Bilder in Enveloppen oder Rahmen. Gebräuchlich sind gepresste Rähmchen aus Metall, Carton etc.

Fig. 124 stellt die sog. „Philadelphia Carte Enveloppe“ dar; sie besteht aus einem gepressten und mit Gold geränderten Cartonrahmen, in welchen von oben das Ferrotyp geschoben wird[32]). Eine andere Form ist Caterson's Ferrotyp-Halter[33]), welchen Fig. 125 erläutert.

Fig. 125. Einrahmung von Ferrotypen.

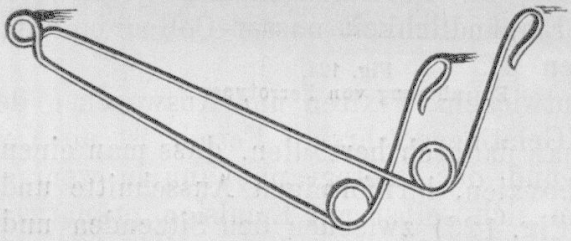

Fig. 126.

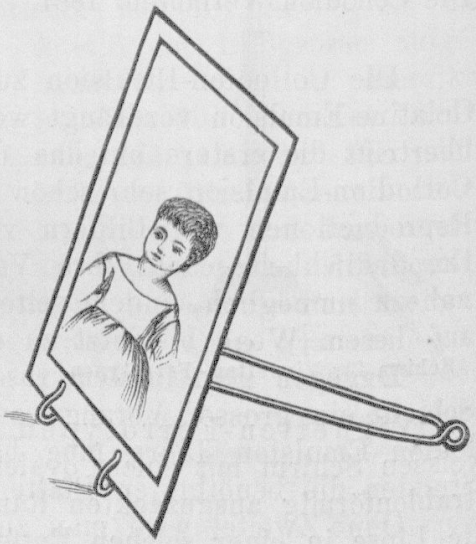

Fig. 127.

Bilderständer.

Als Ständer für Ferrotypen (zu Auslagen in Schaufenstern etc.) kann die in Fig. 126 und Fig. 127 abgebildete kleine Vorrichtung dienen.

Die Ferrotypen sind sehr haltbar, wenn der Firniss von guter Beschaffenheit war. Man hat sie nach 15 Jahren unverändert gefunden, ohne dass sie vergilbt oder verblasst waren, wie dies bei Albuminpapierbildern oft vorkommt.

32) Von der Scovill Manufacturing Company New-York.
33) Bei Atkinson in Liverpool käuflich.

SIEBZEHNTES CAPITEL.

DIE CHEMISCHE GRUNDLAGE DES VERFAHRENS MIT BROMSILBER-COLLODION.

Literatur:

Abney, Photography with Emulsions. 1882. — Chardon, Photographie par émulsion sèche au bromure d'argent pur. 1877. — Taylor, A manual of photographic chemistry. 1883. (9. Auflage von Hardwich's Manual.) — Fabre, La Photographie sur plaque seche; Emulsion au coton-poudre avec bain d'argent. 1880. (Auch Photographische Correspondenz. 1880. S. 216 u. ff.) — Liesegang, Die Collodion-Verfahren. 1884.

Die Collodion-Emulsion zu Negativaufnahmen ist gegenwärtig durch die Gelatine-Emulsion verdrängt worden. Die hohe Empfindlichkeit der letzteren übertrifft die erstere um das 10- bis 100-fache; allerdings lassen sich mit Collodion-Emulsion sehr schön modulirte Landschaftsaufnahmen herstellen und Reproductionen von Bildern von grosser Schönheit erhalten. Die geringe Empfindlichkeit macht ihre Verwendung zu Porträtaufnahmen gegenwärtig nahezu unmöglich, indem selten die Empfindlichkeit nasser Collodionplatten auf diesem Wege bis jetzt zu erreichen ist.

Dagegen liegt in dem raschen Entwickeln, Fixiren und Auswaschen der Schicht ein grosser Vorzug vor dem Gelatineverfahren. Ferner ist die Collodion-Emulsion Jahre lang haltbar und der Photograph kann in wenigen Stunden die benöthigten Plattengrössen sich selbst mit Emulsion präpariren.

Ohne Zweifel wird man zur Collodion-Emulsion wieder greifen, wenn sie empfindlicher gemacht werden kann. Zur Arbeit in dieser Richtung ist genaue Kenntniss des bisher Geleisteten von Wichtigkeit und dieses soll hier ausführlich vorgeführt werden, nebst den Arbeiten des Verfassers auf diesem Gebiete.

I. Geschichte des Bromsilber-Collodions.

Die Idee, eine lichtempfindliche Silbersalz-Emulsion zu erzeugen, welche ein sensibilisirendes Bad überflüssig macht, wurde bereits vor mehr als 30 Jahren ausgesprochen. Im Jahre 1853 schrieb Gaudin: „Die ganze Zukunft der Photographie scheint in einem lichtempfindlichen Collodion zu liegen, welches man in eine Flasche thun und auf Glas, Papier etc. ausgiessen kann, um damit unmittelbar oder am anderen Tage positive oder

negative Bilder zu erhalten[1]). Offenbar schwebte ihm schon damals die Jod- und Chlorsilber-Emulsion vor, welche er im April 1861 beschrieb und damals „Photogène" nannte[2]) und durch Vermischen von Jodsalzcollodion (respective Salmiakcollodion) mit Silbernitrat oder Fluorsilber darstellte. Diese erste Collodion-Emulsion im eigentlichen Sinne des Wortes fand Gaudin mitunter so empfindlich, wie nasse Platten und glaubte sie mit besonderem Vortheil auf Papier in der Camera verwenden zu können. Für das Chlorsilber-Collodion, welches er mit Salmiak und Silbernitrat erzeugte, stellte er die Verwendung statt gewöhnlichem gesilberten Positivpapier in Aussicht.

Kurz zuvor (März 1861) hatte Bellini im Journal „L'Invention" eine äther-alkoholische Schellack- oder Sandarak-Lösung, welche Jodbromsilber nebst milchsaurem Silber und Jodeisen enthielt, zum Photographiren empfohlen. Zur selben Zeit tauchte der Emulsions-Process auch in England auf, wurde aber geheim gehalten und Sutton schrieb wiederholt von den guten Resultaten, welche mit dem Processe ohne Silberbad von Capt. Dixon erhalten werden[3]); dieser Process wurde am 29. April 1861 in England privilegirt[4]).

Als brauchbares, selbständiges Verfahren tauchte das später so vielfach genannte Bromsilber-Emulsionsverfahren mit Collodion im September 1864 auf. Diese Methode der „Photographie ohne Silberbad" wurde damals von B. J. Sayce und W. B. Bolton entdeckt und später von ihnen genauer in den Photographic News beschrieben. In der späteren, nicht wesentlich veränderten Vorschrift vom Jahre 1865 beschreibt er fast alle später versuchten Modificationen der Collodion-Emulsion, nämlich:

1. Abreiben von Bromsalz-Collodion mit festem gepulverten Silbernitrat.

2. Eintragen des zuvor in Alkohol gelösten Silbernitrates in das Bromsalz-Collodion.

3. Präcipitiren einer wässerigen Bromkalium-Lösung mit Silbernitrat, Waschen mit Wasser, dann mit Alkohol, bis alles Wasser entfernt ist, und Emulsioniren des Niederschlages im Collodion. Es war also von Sayce schon 1865 die Idee des separaten Fällens und Waschens des Bromsilbers und dessen nachträgliche Emulsionirung gegeben. Denselben Versuch hat auch Carey Lea 1874 beschrieben[6]) und überdies theilte de Lafollye im Jahre 1879 dieselbe Methode als Neuigkeit mit[7]).

Im Jahre 1864 gaben schon Sayce und Bolton an, dass die mit überschüssigem löslichen Bromid dargestellte Collodion-Emulsion sehr unempfindlich sei, wenn nicht ein Sensibilisator vorhanden war. Sie badeten deshalb die Platten in Tannin, Gallussäure, Traubenzucker etc. Schon damals war der Nutzen des Waschens der Emulsion bekannt.

Weil die mit Silbernitrat-Ueberschuss hergestellte Emulsion empfind-

1) La Lumière, 20. August 1853.

2) Phot. News. 1861. Bd. 5, S. 403 und Phot. Notes 1861. Bd. 6, S. 156, nach La Lumière 15. April 1861. Gaudin gab bereits Andeutungen zur Herstellung von Photogène mit Collodion und Gelatine.

3) La Lumière. 1861. S. 37.

4) Patent Nr. 1074. Abridgements of specifications relating to Photography. Part. II.

5) Phot. Mitth. 1864. Bd. 1, S. 100, 1865. Bd. 2, S. 61. Phot. Corresp. 1865. S. 333, nach Phot. News 1865. S. 305.

6) Br. Journ. of Phot. 1874. S. 133 und 145. Phot. Mitth. 1874. Bd. II, S. 20.

7) Bull. Soc. Franç. 1879, S. 156.

licher ist, gab Bolton 1865 schon eine derartige Vorschrift für Collodion-Emulsion[8]).

Die Bromsilber-Emulsion mit Silbernitrat-Ueberschuss wurde anfangs immer mit einem „Präservativ" combinirt. Sutton veröffentlichte zuerst 1871 einen Bromsilber-Collodionprocess[9]) ohne Präservativ, der blos in einer ungewaschenen, mit Silbernitrat-Ueberschuss hergestellten Emulsion bestand.

Wortley trat zuerst 1876 mit vielem Nachdrucke der Meinung entgegen, dass ein Präservativ unter allen Umständen günstig wirkt; er fand, dass die organische Substanz bei gleichzeitiger Gegenwart von Silbernitrat in der Emulsion keine Steigerung der Empfindlichkeit verursacht[10]). Diese Ansicht wurde von H. W. Vogel ebenfalls ausgesprochen und drang schliesslich durch. Auch Warnerke legte diese Beobachtung seinem von der Association Belge de Photographie gekrönten Verfahren zu Grunde[11]), welches im Allgemeinen nichts Neues bot.

Lea und Newton machten 1875 die Entdeckung, dass man eine empfindliche Collodion-Emulsion herstellen kann, wenn man das Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat reifen lässt, worauf man das überschüssige Silbernitrat durch Hinzufügung von Chlorcobalt oder Chlorcalcium hinwegnehmen kann[12]). Dieses Princip benützte Chardon zu einem von der Société Française de Photographie gekrönten Process[13]).

Bardy zeigte zuerst, dass man mit Erfolg mit Collodion-Emulsionen arbeiten kann, bei welchen nicht Aether-Alkohol, sondern andere Lösungsmittel, wie Alkohol, Eisessig, Aceton etc. in Anwendung kommen[14]).

Schon die Entdecker des Bromsilber-Emulsions-Verfahrens wendeten gleich zu Beginne ihrer Versuche die alkalische Pyrogallus-Entwicklung an, welche Russel im Jahre 1862 zuerst angegeben hatte[15]).

Verfasser zeigte 1879, dass der Eisenoxalat-Entwickler und der Soda-Entwickler sehr gut wirken.

Chlorsilber-Collodion zum Copir-Verfahren (ohne Entwicklung) war 1865 durch Wharton-Simpson bekannt gemacht worden[16]) (s. das betreffende Capitel in dem vorliegenden Hefte).

II. Bemerkungen über die Bildung von Collodion-Emulsionen.

Das Collodion hat, wie viele andere dickflüssige Lösungen, das Vermögen, feine Niederschläge, welche sich aus wässerigen oder alkoholischen Lösungen bald zu Boden setzen, lange Zeit suspendirt zu halten und zwar in einer so feinen und gleichmässigen Vertheilung, dass eine Emulsion entsteht, welche mit freiem Auge keine Körnchen oder Pünktchen zeigt. Am leichtesten gelingt die Vertheilung unlöslicher Silbersalze zu einer Emulsion,

8) Phot. Archiv 1866. S. 53.
9) Brit. Journ. of Phot. 1871. S. 312.
10) Brit. Journ. of Phot. 1876. S. 65.
11) Bull. Assoc. Belge. 1877. Bd. 4, S. 35. Phot. Corr. 1878. S. 235. Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 301.
12) S. Seite 235 in diesem Heft.
13) Photographie par émulsion sèche au bromure d'argent, Paris 1877.
14) Phot. Corresp. 1879. S. 177, aus Bull. Soc. Franç. 1879. S. 210.
15) Brit. Journ. of Phot. 15. November 1862.
16) Phot. Archiv 1865. S. 184. Phot. Corresp. 1865. S. 247 aus Phot. News 1865. S. 121.

wenn man die Lösungen zur Erzeugung des Niederschlages im Collodion selbst mischt und dabei heftig schüttelt (s. S. 243).

Löst man ein lösliches Bromid, Jodid oder Chlorid in Collodion auf und setzt dann allmählig alkoholische Silbernitratlösungen zu, so entsteht Brom-, Jod- oder Chlorsilber, welches sich im Collodion zu einer milchigen Flüssigkeit von solcher Feinheit vertheilt, dass der Niederschlag in der Emulsion ungehindert durch Filtrirpapier geht.

Chlorsilber-Emulsionen und namentlich Bromsilber-Emulsionen bilden sich auf die erwähnte Art leicht. Dagegen fällt beim Vermischen von Jodsalz-Collodion mit ähnlicher Silbernitrat-Lösung das Jodsilber zu Boden und ist schwer in Suspension zu halten. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist oft ganz klar. Dieses Gemenge von flockigem Jodsilber kann man durch 2 Minuten anhaltendes kräftiges Schütteln emulsioniren, wie Carey Lea[17]) zuerst zeigte.

War das Silbernitrat im Ueberschuss vorhanden (Jodsilber mit überschüssigem Jodkalium etc. würde viel zu wenig lichtempfindlich sein) so zeigt sich der Niederschlag vor dem Schütteln entschieden gelb; er wird jedoch in der fertigen Emulsion vollständig weiss. Uebergiesst man mit der Flüssigkeit im erst erwähnten Zustande eine Platte, so bekommt man eine körnige gelbe Schicht (vergl. S. 230).

In der Praxis wurden mehrere Arten der Präparation von Collodion-Emulsionen empfohlen. 1) Man giesst die Silberlösung in das Bromcollodion oder 2) ein Bromsalz in Silbercollodion oder 3) auch Bromcollodion in alkoholische Silbernitratlösung[18]), welchen letzteren Weg der Verfasser am wenigsten empfiehlt, weil es bei manchen Collodionsorten (den stärker nitrirten) vorkommt, dass sie beim Zusammentreffen mit dem Alkohol (welcher zur Lösung des Silbernitrates wasserhaltig ist) gallertartig ausfallen, wobei die Emulsification unregelmässig verläuft. Die ältere Methode, festes fein gepulvertes Silbernitrat mit dem Bromcollodion zu schütteln, ist weniger zu empfehlen, weil in diesem Falle die Emulsion (der schweren Löslichkeit des Silbernitrats zufolge) sich sehr langsam bildet, ferner das gepulverte Silbersalz von einer Bromsilberkruste eingehüllt wird, wodurch eine vollständige Umsetzung sehr schwer gemacht wird; gewaschene Emulsionen, nach dieser Methode dargestellt, sind aber dennoch gut brauchbar.

III. Ueber Verhältnisse der Chemikalien bei der Darstellung von Collodion-Emulsion und über die Probe auf überschüssiges Silbernitrat oder Bromsalz.

Bei der Herstellung von Emulsion handelt es sich um möglichst feine Vertheilung von Bromsilber und das Vermeiden einer flockigen Ausscheidung von Bromsilber; ferner um das richtige Verhältnis von löslichem Bromsalz (resp. Chlorsalz) zum Silbernitrat, von Pyroxylin zum Collodion und um die richtige Zusammensetzung der Lösungsmittel.

Es kann das Bromsilber sich im Collodion flockig ausscheiden, wenn die Bromsalz- und Silbernitrat-Lösungen zu concentrirt waren oder man beide zu rasch mischte. Bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat bilden

17) Brit. Journ. 1875. 111. Phot. Corresp. (1875.) S. 139.
18) Bardy; Audra, Phot. Corresp. (1877.) S. 221. Bull. soc. franç.

sich Flocken seltener, als mit überschüssigem löslichen Bromid[19]). Bei hinreichender Verdünnung entstehen feine Emulsionen, besonders wenn sowohl das Bromsalz als das Silbernitrat vor dem Mischen mit Collodion versetzt waren und auf diese Weise der Bromsilber-Niederschlag in dickflüssiger Lösung entsteht; auch Erwärmen ist dem Entstehen eines feinzertheilten Niederschlages günstig; bei 0° C. entstehen sehr leicht grossflockige Niederschläge.

Man hat verschiedene Arten von Collodionwollen für Emulsionen empfohlen und zwar meistens sog. kurzfaserige, d. h. solche, welche bei hoher Temperatur dargestellt sind und mürbe Collodionhäutchen geben. Schon im 7. Heft dieses „Handbuches“ (Band II, S. 116) wurde hierüber ausführlich gesprochen und Vorschriften zur Darstellung von Collodionwolle und Rohcollodion gegeben.

Der Verfasser legt auf die Sorte der Collodionwolle nicht allzugrossen Werth und hat sich überzeugt, dass man mit jeder Collodionwolle, welche zum nassen Collodionverfahren tauglich ist, auch gute Emulsionen herstellen kann. Allerdings lassen mürbe Collodionhäutchen den Entwickler rascher eindringen, als lederige und zähe.

Im Allgemeinen ist es empfehlenswerth, den Alkohol und Aether sowohl während des Mischens der Emulsion, als auch beim schliesslichen Auflösen der fertigen getrockneten Collodion-Emulsion zu gleichen Theilen zu nehmen. (Vergl. Theil II dieses „Handbuches“ S. 127.)

Man hüte sich, unnütz viel Wasser zum Auflösen des Silbernitrats etc. zu nehmen, weil ein Uebermass das Collodion schleimig macht, was auch während des Mischens schlecht ist; in diesem Fall muss man überschüssigen Aether zufügen, um wieder eine homogene Flüssigkeit herzustellen.

Das Verhältniss von Collodionwolle zum Bromsilber ist nicht ohne Einfluss: Zu viel von ersterer bewirkt Dünnheit und Flauheit der Bilder; zu viel von Bromsilber wird durch allzu wenig Collodionwolle nicht gehörig festgehalten und setzt sich rasch in der Flasche zu Boden oder gibt unegale Schichten. Bromsilber kann aber jedenfalls vorherrschen[20]). Auf je 1 gr Collodionwolle können ungefähr 1,5 bis 3 gr Bromsilber kommen. Das aufgelöste fertige Emulsionscollodion soll 0,6 bis 2 gr Collodionwolle pro 100 ccm enthalten.

Bei der Herstellung einer Emulsion muss man genaue Kenntniss haben, in welchen Gewichtsverhältnissen sich das Bromsalz und das Silbernitrat wechselseitig umsetzen, d. h. man muss die „äquivalenten Gewichtsmengen“ kennen. Dieselben lassen sich mit Leichtigkeit aus den chemischen Formeln berechnen; allein der Bequemlichkeit halber mag hier eine Tabelle Platz finden, welche angibt, wieviel 170 Gewichtstheile Silbernitrat von verschiedenen Brom-, Jod- und Chlorsalzen zur Umsetzung verbrauchen. Hierbei ist Reinheit der Chemikalien vorausgesetzt.

19) Entsteht ein flockiger Niederschlag bei Gegenwart von überschüssigem löslichen Bromid, so kann man die Flocken nur sehr schwer durch heftiges Schütteln emulsificiren und gibt diese Emulsion lieber verloren. Nach Zusatz von überschüssigem Silbernitrat emulsificiren sich aber die Flocken beim Schütteln bald wieder.

20) Collodion-Emulsionen werden meistens mit wenig Pyroxylin dargestellt. Abney empfiehlt sogar dieselben aufgelöst lange stehen zu lassen bis sich das Bromsilber zu Boden setzt, dann die obere Flüssigkeit zur Hälfte abzugiessen und das gleiche Quantum Alkohol-Aether zuzusetzen (Phot. Mitth. 1878. Bd. 15, S. 279).

170 Gewichtstheile Silbernitrat erfordern zur völligen Umsetzung in Bromsilber, beziehungsweise Chlor- oder Jodsilber folgende äquivalente Mengen von Salzen:

119,1	Gewichtstheile	Bromkalium (KBr),
139	„	krystallisirtes Bromnatrium ($NaBr + 2H_2O$),
103	„	wasserfreies Bromnatrium (NaBr),
98	„	Bromammonium (NH_4Br),
136	„	wasserfreies Bromcadmium ($CdBr_2$),
172	„	krystallisirtes Bromcadmium ($CdBr_2 + 4H_2O$),
112,5	„	Bromzink ($ZnBr_2$),
126,33	„	Bromammoniumcadmium ($2NH_4Br \cdot 2CdBr_2 + H_2O$)[21]),
166,1	„	Jodkalium (KJ),
145	„	Jodammonium (NH_4J),
183	„	Jodcadmium (CdJ_2),
159,5	„	Jodzink (ZnJ_2),
74,6	„	Chlorkalium (KCl),
58,5	„	Chlornatrium (NaCl),
53,5	„	Chlorammonium (NH_4Cl),
55,5	„	Chlorcalcium ($CaCl_2$),
109,5	„	krystallisirtes Chlorcalcium ($CaCl_2 + 6H_2O$),
47,5	„	Chlormagnesium ($MgCl_2$),
101,5	„	krystallisirtes Chlormagnesium ($M_9Cl_2 + 6H_2O$),
79,2	„	Chlorstrontium ($SrCl_2$),
133,2	„	krystallisirtes Chlorstrontium ($SrCl_2 + 6H_2O$),
68	„	wasserfreies Chlorzink ($ZnCl_2$),
119	„	krystallisirtes Chlorcobalt ($CoCl_2 + 6H_2O$),
85,25	„	krystallisirtes Chlorkupfer ($CuCl_2 + 2H_2O$).

(Ueber die Löslichkeit dieser Salze in Wasser, Alkohol und Aether s. die Tabelle im 7. Heft dieses Werkes, II. Band, S. 133.)

Absolut genaue Umsetzung des Bromsalzes und Silbernitrats erscheint fast unmöglich; es wird bald der eine, bald der andere Bestandtheil vorwalten. Es erscheint demzufolge sicherer, die Vorschriften zur Emulsionsbereitung so zu berechnen, dass je nach Bedarf ein bestimmter Bestandtheil sich mit Sicherheit im Ueberschuss befindet.

Um sich zu überzeugen, ob in einer Collodionemulsion das Bromsalz oder Silbernitrat vorherrscht, nimmt man folgende Probe vor:

Man giesst einige Cubikcentimeter Emulsion in das fünffache Volum destillirtes Wasser, schüttelt und filtrirt ab. Das Filtrat theilt man in zwei Theile. Zu einem Theil fügt man einige Tropfen Bromkalium-Lösung; trübt sich die Flüssigkeit, so war überschüssiges Silbernitrat vorhanden. Zum andern Theil gibt man etwas reine Silbernitrat-Lösung; eine Trübung zeigt überschüssiges lösliches Brom- oder Chlorsalz an.

Weniger genau ist folgende Probe: Man gibt in eine Eprouvette einige Cubikcentimeter einer Lösung von reinem (chlorfreien) neutralen chromsauren Kali und gibt einige Tropfen der Emulsion hinein. Färbt sich die ausgeschiedene Emulsion röthlich, so war Silbernitrat zugegen[22]). Man kann auch einige Tropfen der Emulsion auf einer Glasplatte ausbreiten und mit der Chromsalz-Lösung zusammenbringen.

Es ist beachtenswerth, dass die Röthung von Silbernitrat mit neutralem chromsauren Kali bei Gegenwart von viel Säure nicht eintritt.

21) Dargestellt durch Auflösen von 350 Th. krystallisirtem Bromcadmium und 100 Th. Bromammonium in Wasser und Abdampfen zur Krystallisation.

22) Dieses bildet mit Kaliumchromat rothes chromsaures Silberoxyd.

Spuren von Silbernitrat oder überschüssigem Chlorid lassen sich in gewaschenen Emulsionen auf analytischem Wege kaum erkennen, obschon das photographische Verhalten dadurch beeinflusst wird.

IV. Ueber den Einfluss verschiedener Bromsalze auf die Emulsion.

Zur Herstellung von Emulsion ist es nicht gleichgültig, welches Bromsalz man verwendet. Bromkalium und selbst Bromammonium sind zu schwer in Alkoholäther löslich; Bromcadmium wäre genug löslich, macht aber das Collodion schleimig. Der Verfasser benutzt meistens das von ihm entdeckte Doppelsalz Ammoniumcadmiumbromid ($2NH_4Br \cdot 2CdBr_2 \cdot H_2O$), worüber S. 133 und 222 des 2. Theiles dieses Werkes geschrieben wurde; ferner Bromzink (welches namentlich in England sich eines guten Rufes für Bromsilbercollodion erfreut), sowie Bromnatrium für ammoniakalische Emulsionen, weil Ammoniak Cadmium- und Zinksalze fällt.

Ueber die Löslichkeit dieser Salze s. die Tabelle 2. Theil, S. 133.

Warnerke stellte Versuche mit verschiedenen Bromiden an[23]) und fand, dass in der Collodionemulsion sie in Betreff ihres Verhaltens folgendermassen zu ordnen sind (das empfindlichste, intensivste etc. voran):

I. Versuchsreihe. — Empfindlichkeit: Zink, Cadmium, Natrium, Eisen, Ammonium, Kalium, Brom, Uran.

Intensität: Brom, Zink, Uran, Ammonium, Cadmium, Natrium, Kalium, Eisen.

Schleierbildung: Cadmium, Eisen, Natrium, Ammonium.

Blaufärbung im directen Lichte: Zink, Cadmium.

Grünfärbung im directen Lichte: Eisen, Brom.

Empfindlichkeit für gelbes Licht: Zink, Kalium, Ammonium, Brom.

Warnerke bemerkt, dass Bromzink eine sehr sahnige und empfindliche Emulsion gibt, dass sich Bromkalium besonders durch die Klarheit beim Entwickeln auszeichnet.

Die II. Versuchsreihe enthält folgende Bromide:

Empfindlichkeit: Baryum, Calcium, Mangan, Lithium, Magnesium, Strontium, Methylal, Kupfer, Aethyl, Naphtalin.

Intensität: Kupfer, Lithium, Barium, Magnesium, Strontium, Mangan, Methylal, Calcium.

Empfindlichkeit für gelbes Licht: Calcium, Naphtalin, Baryum, Strontium, Kupfer, Lithium, Mangan, Aethylal, Methylal.

Die Emulsion selbst erschien mit den Bromiden von Baryum und Methylal am stärksten opak, mit Lithium am dünnsten. Bromchinin coagulirte das Collodion. Schleierlos arbeiteten nur Calcium, Lithium und Strontium; alle anderen gaben Schleier. Mit der I. Versuchsreihe verglichen, erscheint Barium noch empfindlicher als Zink; Strontium, Calcium, und Lithium halten gleichfalls den Vergleich mit Zink aus. Kupfer ist klar und sehr hart, dürfte jedoch mit Cadmium combinirt gute Resultate geben.

Nach Bank ist Bromzink am besten, dann folgt Bromcadmium. Diese beiden geben sahnige dichte Emulsionen, Bromammonium und Bromkalium aber dünne[24]).

23) Journal Phot. Soc. of Great Britain. Phot. Corresp. 1876. S. 49 und 151. Phot. News. 1876. S. 85 und 146.

24) Brit. Journ. Phot. 1883. S. 236. Phot. Wochenbl. 1883. S. 163.

V. Ueber die geringere Lichtempfindlichkeit des Bromsilbercollodions verglichen mit Bromsilbergelatine.

Bromsilbercollodion konnte bis jetzt nicht mit jener Empfindlichkeit hergestellt werden, wie Bromsilbergelatine, ja es gelang kaum mit Sicherheit die Empfindlichkeit des nassen Collodionverfahrens zu erreichen. Allerdings wird Bromsilbercollodion in Aetheralkohol durch Erwärmen empfindlicher[25]), ebenso durch langes Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, sowie bei Gegenwart von Ammoniak; jedoch genügt diese Steigerung nicht, um Bromsilbergelatine zu erreichen.

Der Grund liegt nach H. W. Vogel[26]) darin, dass in Alkohol sowie in Aetheralkohol-Collodion eine andere Modification des Bromsilbers entsteht als in wässerigen Gelatinelösungen. Nämlich das erstere zeigt im Sonnenspectrum das Maximum der Empfindlichkeit im Indigoblau (Wellenlänge 430), das letztere im Hellblau (Wellenlänge 450) desselben. (Vergl. über die Wirkung des Sonnenspectrums S. 225 dieses Heftes.) Ferner lässt sich der in rein wässeriger Lösung hergestellte flockige Bromsilberniederschlag nur in Gelatine, der in rein alkoholischer Lösung dargestellte nur in Collodion emulsificiren. Das indigoempfindliche Bromsilber ist nach Vogel leichter durch Reductionsmittel reducirbar als das blauempfindliche.

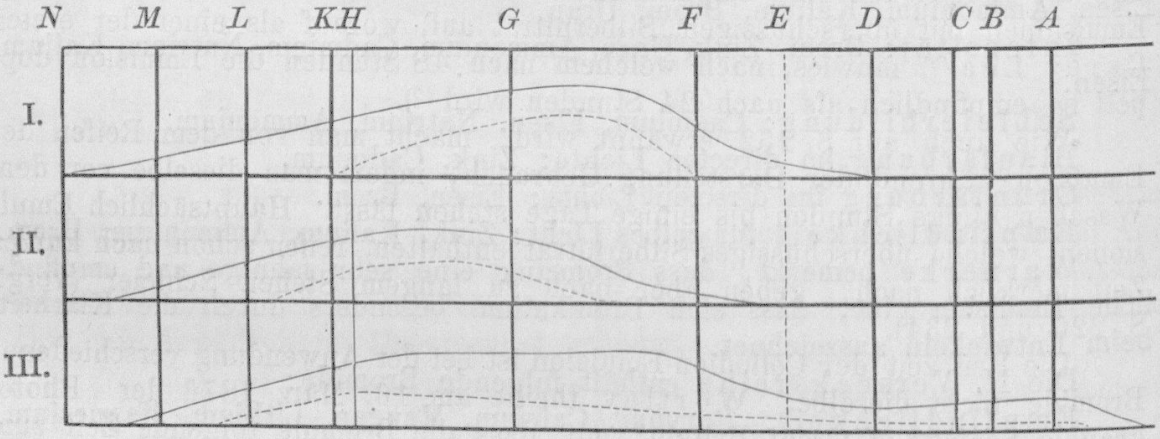

Fig. 128. Wirkung des Sonnenspectrums auf I. Bromsilber-Gelatine. — II. Gewöhnliches Bromsilber-Collodion. — III. Rothempfindliches Bromsilber-Collodion.

Einige andere früher angenommene Unterscheidungsmerkmale, wie grössere Wirkung optischer und chemischer Sensibilisatoren, erwiesen sich als unhaltbar.

Der Verfasser hat Bromsilbercollodion und Bromsilbergelatine dem Sonnenspectrum exponirt und Vogel's Angaben über die verschiedene Empfindlichkeit gegen Spectralfarben bestätigt gefunden. Fig. 128 Curve 1 zeigt die Wirkung des Sonnenspectrums auf Bromsilbergelatine (die punktirte Curve entspricht einer kurzen, die voll ausgezogene einer längeren Exposition); Curve 2 die Wirkung auf gewöhnliches Bromsilbercollodion. Die Belichtungs-

25) Nach Farmer stieg beim Kochen mit Rückflusskühler die Empfindlichkeit von Bromsilbercollodion (mit Aether-Alkohol) auf's doppelte, war aber noch immer 32 mal geringer als gekochte Bromsilbergelatine (Brit. Journ. Phot. 1883. S. 342. Phot. Wochenbl. 1883. S. 230).

26) Phot. News. 1883. S. 426. Phot. Wochenbl. 1883. S. 255. Ferner mehrere Abhandlungen in Phot. Mitth. Bd. 18, S. 36; Bd. 19, S. 32, 72, 85, 94, 109, 119. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1883. Bd. 16, S. 1170.

zeit war im letzteren Falle durchschnittlich 30 bis 60 mal länger. Wie in der Curve angedeutet ist, erscheint das Bromsilber-Collodion weniger empfindlich für Blau und Blaugrün, als Bromsilber-Gelatine (Vergl. ferner die Wirkung des Sonnenspectrums auf Gelatineemulsion in nachfolgendem Heft, sowie im 1. Heft des I. Bandes dieses Werkes.)

Dazu kommt noch die Einwirkung des Sonnenspectrums auf das durch Kochen von Bromsilbercollodion veränderte Bromsilber, welches hierbei seine weisse Farbe in eine grüne ändert; diese Curve (III.) ist nach Abney's Angaben[27]) gezeichnet; die Wirkung erstreckt sich über das sichtbare Roth (über *A*). Bromsilber dieser Art ist nur sehr schwer herzustellen und bildet sich nicht bei den gewöhnlichen Emulsifications-Methoden. (Weitere Angaben hierüber s. S. 227 dieses Heftes.)

VI. Ueber die Mittel, die Empfindlichkeit von Bromsilbercollodion zu steigern.

Das Aussehen einer frisch präparirten Emulsion ändert sich bald, besonders in der Durchsichtigkeit der Emulsion, indem sie opaker (sahniger) wird, was die Photographen das „Reifen" nennen.

Die durch Reifen sahnig gewordenen Emulsionen geben dichtere Schichten und die Emulsionen sind empfindlicher. Dies fällt besonders bei Collodion-Emulsionen mit überschüssigem Silbernitrat auf, worauf als einer der ersten Carey Lea[28]) hinwies, nach welchem nach 48 Stunden die Emulsion doppelt so empfindlich als nach 24 Stunden wird[29]).

Wie auch auf S. 262 erwähnt wird, macht man von dem Reifen der Emulsion während der Darstellung Gebrauch, indem man dieselbe vor dem Waschen einige Stunden bis einige Tage stehen lässt. Hauptsächlich Emulsionen, welche überschüssiges Silbernitrat enthalten, reifen schon nach kurzer Zeit merklich nach, geben aber nach zu langem Stehen Schleier (vergl. S. 226 und 234).

Die Reifezeit der Collodion-Emulsion ist bei der Anwendung verschiedener Bromide nicht dieselbe. Wortley theilte am 16. März 1876 der „Photographic Society of Great Britain" mit, dass die Bromide folgende Zeit zum Reifen brauchen:

Brom-Mangan	$7^1/_2$	Stunden
„ -Cadmium	9	„
„ -Strontium	10	„
„ -Magnesium	10	„
„ -Zink	$10^1/_2$	„
„ -Cerium	14	„
„ -Kalium	14	„
„ -Cinchonin	15	„
„ -Natrium	$15^1/_4$	„
„ -Calcium	17	„
„ -Ammonium	$17^1/_2$	„
„ -Uranium	$17^1/_2$	„
„ -Barium	19	„

27) Phot. News. 1882. S. 268.
28) Phot. Archiv. 1868. S. 133.
29) Phot. Archiv. 1870. Bd. 11, S. 38.

Durch langes Stehen reift eine gewaschene Collodion-Emulsion nur bis zu einer gewissen Grenze[30]) (der Verfasser verfügt über eine Erfahrung über 4jährige Emulsion). Jedoch sinkt die Empfindlichkeit nicht, sondern steigt sogar ein wenig. Emulsion mit überschüssigem löslichen Bromid dargestellt arbeitet auch dann noch ohne Schleier; solche mit Silbernitrat-Ueberschuss zeigt aber oft schon nach einigen Monaten Schleier.

Durch Zusatz von 1 bis 5 Procent Ammoniak zum Bromsilbercollodion vergrössert sich das Bromsilberkorn und seine Farbe wird grünlich, indem eine ähnliche moleculare Umwandlung vor sich geht, wie bei Bromsilbergelatine (s. o.). Dieses Verhalten beobachteten zuerst Hauptmann Tóth und der Verfasser 1879 und gaben an, dass aber auch auf diesem Wege es nicht gelang, die Empfindlichkeit von Gelatine-Emulsion zu erreichen[31]). Nach längerem Stehen scheidet sich grobkörniges Bromsilber aus, welches sich zu Boden setzt, weil das Collodion durch Zersetzung dünnflüssig wird.

Obschon dieser Process schon publicirt war, nahm Wolfram dennoch ein Patent[32]) zur Herstellung von Bromsilbercollodion bei Gegenwart von Ammoniak; die von ihm in den Handel gebrachte Emulsion gab keine guten Resultate.

Dampft man Collodionemulsion in der Wärme ein, bis der Aether verdampft und auch der Alkohol sich zum Theil verflüchtigt, so ändert sich die Molecularform des Bromsilbers; die Schicht lässt nunmehr in der Durchsicht nicht mehr rothes, sondern blaues Licht durchfallen, d. h. sie absorbirt die rothen Strahlen. Im auffallenden Licht erscheint es grünlich.

Dieses Bromsilber ist nach Abney[33]) empfindlich vom Ultraviolett bis über das äusserste Roth (s. S. 225), es ist verhältnissmässig am wenigsten empfindlich für Gelb, weshalb er in diesem Falle bei dunkelgelbem Licht arbeitet[34]). Da namentlich Emulsionen mit Silbernitrat-Ueberschuss beim Kochen leicht Schleier geben, so setzt Abney zuvor Salpetersäure ($^3/_4$ Th. auf 100 Th. Emulsion) zu oder wäscht die in dünner Schicht aufgetragene und erstarrte Emulsion 2 oder 3 mal mit Wasser, hierauf mit verdünnter Salzsäure (1 : 40) oder schwacher Kaliumbichromat-Lösung[35]).

30) Diese Erscheinung mag vielleicht damit zusammenhängen, dass Alkohol-Aether nicht einmal den geringen Grad des Lösungsvermögens für Bromsilber zeigt, wie Wasser; auch in der Wärme löst sich keine Spur Bromsilber in dem Collodion, es bildet sich aber auch nicht die feinzertheilte körnige Emulsion, sondern häufig nur eine klumpige Bromsilberausscheidung. Es konnte weder die Farbenveränderung, noch die geringe Vergrösserung des Kornes etc. beobachtet werden, wie solche bei der Gelatine-Emulsion so deutlich auftritt.

31) Phot. Corresp. 1879. S. 209.

32) Deutsches R.-P. Nr. 12266 vom 17. Februar 1880 ab. Wolfram löst 1 gr Pyroxylin in 75 cc Aetheralkohol und fügt 16 gr Silbernitrat hinzu, welches in 25 bis 80 cc concentrirtem Ammoniak gelöst und dann mit gleichem Vol. Alkohol vermischt wurde. Andererseits werden Bromammonium (mehr als die äquivalente Menge des Silbernitrates) in 10 cc Wasser gelöst, mit 20 cc Alkohol versetzt und mit 1 gr Pyroxylin in 75 cc Aetheralkohol vermischt. Die beiden Lösungen werden dann gemischt, in Wasser gegossen und der Niederschlag gewaschen und getrocknet. Hierauf wird er wieder in Aetheralkohol gelöst und mit etwas Rohcollodion vermischt, weil durch das Ammoniak ein Theil des Pyroxylins zerstört wird (Phot. Archiv. 1880. S. 34). — Lässt man eine Collodionemulsion mit Ammoniak längere Zeit stehen, so gibt sie sehr grobes Korn und schleierige Bilder, weil das Pyroxylin mit Alkalien reducirende Zersetzungsproducte gibt (Anm. d. Verf.).

33) Bull. Assoc. Belge. 1878. Bd. 5, S. 115.

34) Vergl. Phot. News. 1882. S. 267.

35) Abney's Photography with Emulsion. 1882. S. 51.

Der Alkohol-Aether soll beim Erwärmen der Collodion-Emulsion nicht frei in dem Dunkelkammerraum verdampfen, weil er schädlich und höchst leicht brennbar (Vorsicht vor Explosion!!) ist. Man muss deshalb denselben abdestilliren und in einem Kühler verdichten.

Bei *C* Fig. 129 befindet sich ein Wasserbad, welches durch den untergestellten Brenner erwärmt wird. In den Kolben *A* wird die Emulsion nach dem Verlöschen der Flamme gegossen, worauf alsbald der Aether zu verdampfen beginnt (das Wasserbad soll anfangs nicht wärmer als 40 bis 50° C. sein, sonst schäumt die Emulsion zu stark auf). Die Aetherdämpfe werden in dem Kühlapparat *cde*, welcher mit kaltem Wasser gekühlt ist, verdichtet und fliessen in die Flasche *D* ab. Zur Verdampfung des Alkohols kann man in das Wasserbad siedendes Wasser füllen.

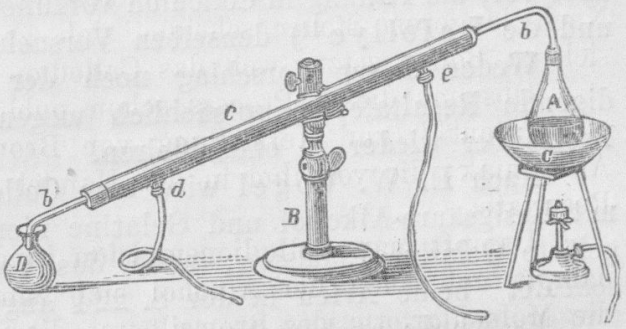

Fig. 129. Apparat um Aether abzudestilliren.

Eine genauere Vorschrift zur Herstellung von rothempfindlicher Emulsion, welche bis jetzt nur zur Photographie der infrarothen Strahlen des Sonnenspectrums benutzt wurde, haben wir im 1. Heft (Bd. I, S. 47) dieses Werkes mitgetheilt; wir geben überdies eine neuere Vorschrift Abney's in untenstehender Note[36]).

Farmer[37]) machte eine Collodion-Emulsion aus 1 Th. Pyroxylin, 48 Th. Aether, 48 Th. Alkohol, 6 Th. Silbernitrat, $4^1/_2$ Th. Bromammonium, welche in der Durchsicht rubinrothe Schichten gab. Nach dem Kochen in einer Flasche mit darüber befindlichem Condensator durch 30 Minuten wurde sie mit Wasser gefällt und wieder emulsificirt; nunmehr war die Schicht dichter, in der Durchsicht blau und doppelt so empfindlich geworden. Ebenso wirkte das Giessen der Emulsion in heisses Wasser und Kochen des Niederschlages in Wasser, welches $^1/_{160}$ Bromkalium enthielt. Die Empfindlichkeit war trotzdem nur $^1/_{32}$ von Gelatine-Emulsion.

Dagegen fand Hauptmann Tóth[38]), dass trockene Collodion-Emulsion, welche durch mehrere Stunden (4 bis 56 Stunden) trocken erhitzt wird, etwas an Empfindlichkeit verliert und an Klarheit gewinnt. Abney fand, dass mit Bromsilber-Collodion überzogene und getrocknete Platten, sobald

36) Bull. Belge de Phot. 1883. S. 65. — 16 Th. Pyroxylin werden in 1900 Th. Aether und 960 Th. Alkohol gelöst und geklärt. Zum Gebrauch nimmt man davon 1450 Theile und fügt 320 Th. Bromzink gelöst in 240 bis 480 Th. Alkohol dazu. Andererseits löst man 500 Th. Silbernitrat in möglichst wenig heissem Wasser, fügt 480 Th. Alkohol zu und giesst allmählig unter Schütteln in das bromirte Collodion. Es ist ein geringer Ueberschuss von Silbernitrat vorhanden. In dünner Schicht erscheint die Emulsion im durchfallenden Licht roth. Man destillirt im Wasserbad so viel Alkohol-Aether ab, bis alles Bromsilber sich zu Boden gesetzt hat. Man decantirt, füllt die Flasche mit Wasser, sammelt das collodionhaltige Bromsilber auf Leinwand, wäscht es mit Wasser, legt es in Alkohol und übergiesst es mit 1900 Th. Alkohol-Aether, worin es sich wieder emulsificirt. Die Platten werden damit überzogen, nach dem Erstarren in verdünnter Salzsäure, dann wieder mit Wasser gewaschen. Ist die Schicht zu arm an Pyroxylin und demzufolge zu mürbe, so setzt man Pyroxylin zu. Als Entwickler dient Eisenoxalat mit starkem Zusatz von Bromkalium.

37) Brit. Journ. Phot. 1883. S. 342. Phot. Wochenbl. 1883. S. 230.

38) Phot. Corresp. 1884. S. 201.

sie erwärmt und noch warm belichtet werden, weniger empfindlich sind, als nicht erwärmte; dagegen hatten frisch überzogene und gewaschene, theilweise in heisses Wasser getauchte und sofort heiss exponirte Collodion-Emulsionsplatten an den erwärmten Stellen erhöhte Empfindlichkeit[39]). Bromsilbergelatineplatten sind in warmem Zustande empfindlicher als in kaltem.

Weil Collodion-Emulsionen bis jetzt niemals die Empfindlichkeit gaben, wie Gelatine-Emulsionen, so glaubte man den Grund in der Anwesenheit von Alkohol oder Aether zu suchen und versuchte das Bromsilber zuerst in wässerigen Lösungen zu fällen.

Man kann das Bromsilber aus wässerigen Lösungen fällen, mit Alkohol und dann in Collodion vertheilen; dies gab schon Sayce 1865 zu, zog aber vor, die Fällung in Collodion vorzunehmen; später machte Carey Lea[40]) und de Lafollye[41]) denselben Versuch.

Weder dieser Vorschlag noch der nachstehende gaben völlig befriedigende Resultate, hauptsächlich wegen der Schwierigkeit das ausgefällte Bromsilber wieder zu emulsificiren.

Nach H. W. Vogel wird eine Collodion-Emulsion nach dem Auflösen mit Essigsäure-Alkohol und Gelatine niemals so empfindlich als ebenso aufgelöste Gelatine-Emulsion; auch das Verhalten gegen das Sonnenspectrum scheidet beide Arten in der S. 224 angegebenen Weise.

Es wurde auch mehrmals vorgeschlagen, Bromsilber in sehr verdünnter Gelatinelösung zu emulsificiren, wobei es hochempfindlich wird, hierauf absetzen lassen[42]) oder mittelst einer Centrifugalmaschine von der wässerigen Flüssigkeit zu trennen[43]), mit Alkohol zu waschen und in Collodion zu emulsificiren. Jedoch sind die Schwierigkeiten bei diesem Processe sehr bedeutende, da besonders in ersterem Falle keine vollständige Emulsification zu erreichen ist[44]).

Sehr wichtig sind die Untersuchungen Bardy's[45]), welcher zeigte, dass die Empfindlichkeit von Bromsilbercollodion beträchtlich grösser wird, wenn man die Emulsification nicht in alkoholisch-ätherischer Lösung vornimmt. Bardy versuchte Aceton, Methylalkohol, Eisessig, Alkohol und Aether in verschiedenen Mischungsverhältnissen, löste darin Pyroxylin und Bromsalz und fügte Silbernitrat zu. Er hielt sich in allen Verhältnissen an Chardon's Recept (s. S. 259) und fand, dass Collodion-Emulsion mittelst Eisessig und Alkohol hergestellt[46]) viel empfindlicher ist als mit gewöhnlichem Collodion aus Alkohol-Aether. Diese Emulsion gibt ein

39) Phot. News. Nr. 1341. 1884. Phot. Corresp. 1884. S. 201.
40) S. S. 218.
41) S. S. 218.
42) Wilkinson (Brit. Journ. Phot. 1882. S. 324. Phot. Wochenbl. 1883. S. 205) will hierzu Burton's Methode zur Ausscheidung von empfindlichem Bromsilber benutzen (s. folgendes Heft „Gelatine-Emulsion").
43) Nach einem Patente J. Plener's s. folgendes Heft „Gelatine-Emulsion".
44) In Gelatine gebildetes Bromsilber lässt sich nicht in Collodion emulsificiren, offenbar wegen der Einhüllung durch Gelatine, welche in Alkoholäther coagulirt. Am besten geht es noch, wenn man in Glycerin emulsificirt, mit Alkohol wäscht und in Collodion bringt (Brit. Journ. Phot. 1883. S. 234. Phot. Wochenbl. 1883. S. 234).
45) Bull. Soc. franç. Bd. 25, S. 210. Phot. Corresp. 1879. S. 177.
46) Er nahm 15 gr Pyroxylin, 400 cc Eisessig und Bromsalz; dazugesetzt wurde Silbernitrat gelöst in Alkohol oder Eisessig, in solcher Quantität, dass etwas Bromsalz im Ueberschuss vorhanden waren. Hierauf wurde mit Wasser gefällt, die ausgeschiedenen Flocken gewaschen, getrocknet und in Alkohol-Aether gelöst.

vollkommen ausexponirtes Bild, während gewöhnliche Chardon'sche Emulsion kaum eine Spur gab.

Die Reihenfolge der Empfindlichkeiten der anderen Mischungen war: 1) Collodion mit Essigsäure und Alkohol (am besten), 2) Collodion mit Essigsäure und Aceton, 3) Collodion mit Aceton allein, 4) Collodion mit Methylalkohol und gewöhnliches Collodion mit Alkohol-Aether nach Chardon (am schlechtesten).

Ueber Vogel's Collodion-Gelatineemulsion s. das folgende Heft (Gelatineemulsion).

Ueber die Steigerung der Empfindlichkeit durch Sensibilisatoren oder Präservative (wie Tannin, Silbernitrat etc. s. S. 236 und 238); über Erhöhung der Farbenempfindlichkeit durch Farbstoffe s. S. 280).

VII. Wirkungen von Säuren und oxydirenden Substanzen in der Collodion-Emulsion.

Bei der Anwendung eines Silbernitrat-Ueberschusses in der Collodion-Emulsion muss eine schleierwidrige Substanz angewendet werden, sonst gelingt es kaum eine klar arbeitende Emulsion zu erhalten; diese besitzen wir in Säuren oder sauren Metallsalzen. Erst durch die Anwendung von Säuren ist es möglich mit derartigen Emulsionen gut deckende, kräftige und dennoch nicht stark verschleierte Negative zu bekommen. Auch bei Emulsionen mit überschüssigem Bromsalz erweist sich dieser Zusatz förderlich.

Carey Lea machte auf diesen Umstand 1870 aufmerksam. Ihm folgten andere Experimentatoren und verleibten der mit überschüssigem Silbernitrat dargestellten Emulsion ebenfalls Königswasser (2 bis 6 Tropfen pro 100 cc Emulsion) ein; so Wortley[47]), Gough[48]), Warnerke[49]).

Thatsächlich ist die Wirkung des Königswassers eine überraschende. Sogar eine schleierig arbeitende oder durch Zutritt von fremdem Licht verdorbene Emulsion kann durch dieses Mittel verbessert werden. Das Königswasser wirkt vortrefflich, besser als Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, besser auch als Metallsalze wie Urannitrat, obschon auch letzteres beiträgt die Platte klar zu halten. Allerdings sind die mit Königswasser versetzten Emulsionen ein wenig unempfindlicher, sie geben etwas weniger dichte Negative[50]). Zu viel Königswasser aber raubt die Empfindlichkeit fast ganz, namentlich wenn dadurch das freie Silbernitrat ganz zersetzt und die Emulsion hinterher nicht gewaschen wurde.

Die Verhinderung des Schleiers geschieht durch Königswasser (dargestellt durch Erwärmung von 2 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure bis zur Gelbfärbung) besser als durch Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure etc. Wirksam sind in dieser Richtung oxydirende Säuren, z. B. Salpetersäure, welche allerdings nach Warnerke die Schicht mürbe macht. Die anderen Säuren sind nicht so wirksam, während alle Säuren, welche Chlor, Brom oder Jod leicht abgeben, nicht nur Schleier verhindern, sondern sogar schleierig arbeitende Emulsion klar arbeiten machen.

Das Urannitrat, welches Worthley im Bromsilber-Collodion-Process im

47) Phot. Mitth. 1871. 8, 90; aus British Journ. of Phot. Später aber aufgegeben und statt Königswasser ein lösliches Chlorid hinzugefügt (Phot. Mitth. 1871. 8, 230); schliesslich ging er zum Urannitrat.

48) Brit. Journ. 1874. 329.

49) Bull. Belge. 4, 35. Phot. Corr. 1878. 15, 235. Phot. Mitth. 1878. 14, 301.

50) Darauf ist auch Brit. Journ. 1874, 203 hingewiesen.

April 1872 einführte[51]), wirkt der Neigung zu verschleiern entgegen, welche sich bei Anwesenheit von Silbernitrat zeigt. Hauptsächlich kommt dabei die saure Reaction (die es nach Worthley immer haben muss, sonst setzt er Salpetersäure zu) in Betracht und diese hat wirklich die gewünschte Wirkung. Urannitrat wirkt nicht so radical wie Königswasser, ist aber auch nicht mit so viel Vorsicht anzuwenden. Kupfernitrat und Kobaltnitrat sollen nach Carey Lea[52]) ebenfalls die Reinheit erhöhen.

Perchloride und Perbromide wirken in der Emulsion sehr schleierwidrig; sie zerstören sogar einen schon entstandenen Schleier, worauf besonders Abney hinwies. In diese Categorie gehört Kupferbromid[53]), Kupferchlorid u. A., welche höchst wahrscheinlich deshalb so günstig wirken, weil sie etwa vorhandenes metallisches Silber oder Silbersubbromid in Silberbromid resp. Silberchlorid verwandeln.

Jodtinctur oder Bromtinctur, in geringer Menge zur Collodionemulsion gegeben, zerstört den Schleier in der fertigen Emulsion. Sie arbeitet dann klar und brillanter, wird aber nach zu grossem Zusatz dieser Substanzen unempfindlich. Ein Bad von wässeriger Kaliumbichromat-Lösung — namentlich wenn man dasselbe mit ein wenig Säure (Salzsäure) versetzt — zerstört den Schleier auf frisch präparirten Platten oder frisch gefällter Emulsion.

VIII. Wirkung von Jod-, Brom- und Chlorsilber in der Emulsion.

(Vergl. auch S. 220.)

Jodsilber-Collodion-Emulsion gibt mit überschüssigem Jodkalium dargestellt enorm unempfindliche Schichten; besser ist dieselbe mit überschüssigem Silbernitrat, gibt aber (selbst wenn man die Empfindlichkeit durch Zusatz von Tannin etc. steigert) wenig empfindliche Schichten und dünne Matrizen.

Am meisten haben sich bis jetzt reine Brom-Emulsionen bewährt und zwar entweder solche mit überschüssigem löslichen Bromid oder überschüssigem Silbernitrat (über die Unterschiede beider s. u. S. 232).

Chlorsilber-Collodion liefert Schichten, welche im alkalischen Entwickler viel leichter reducirt werden als Bromsilber, deshalb leichter Schleier geben; die Empfindlichkeit ist geringer als jene von Bromsilber. Mit Silbernitrat-Ueberschuss kann man solche Emulsion im Copirprocess benutzen (Glasdiapositive, Bilder auf Chlorsilberpapier) und hierbei sauren Entwickler (z. B. sauren Gallussäure- oder Pyro-Entwickler) anwenden. (Vergl. Capitel Chlorsilber-Collodion).

Gemische von Bromsilber und Jodsilber in Collodionemulsionen empfahl Carey Lea warm[54]), weil es die Undurchsichtigkeit der Schicht vermehre und die Empfindlichkeit gegen schwaches Licht steigere.

51) Phot. Mitth. 1872. 9, 41; aus Phot. News. 30 gr Rohcollodion, 0,437 gr wasserfreies Bromcadmium, 1,875 Urannitrat, 1,125 Silbernitrat.

52) Phot. Mitth. 1873. 10, 120; aus Brit. Journ. Gilt für ungewaschene Emulsionen.

53) Brit. Journ. 1879. 603. Auch in Abney's „Emulsion Processes in Photography" 1878.

54) Brit. Journ. 1875. S. 122. Phot. Corresp. 1875. Bd. 12, S. 143. Auf 30 cc Rohcollodion: 0,50 gr trocknes Bromcadmium, 0,186 Bromammonium, 0,125 Jodammonium, 2 Tropfen Königswasser. Sensibilisirt wird mit 1,5 gr Silbernitrat und dann erst wird pro 30 gr je 0,12 gr Kupferchlorid zugesetzt. Hierbei bleibt

Andere, besonders Stillmann[55]), fanden aber im Gegentheil, dass Jodbromsilber-Collodion nicht nur nicht empfindlicher, sondern unempfindlicher als reines Bromsilber sei und letzteres überdies viel kräftigere Bilder gibt (mit alkalischem Pyro-Entwickler). Jedenfalls entsteht bei Gegenwart von Jodsalz leichter eine flockige Ausscheidung und mehr als 5 Procent vom Jodsalz sind sicher schädlich.

Bevor Carey Lea Jodbrom-Collodion-Emulsionen empfohlen hatte, gab er der Bromchlor-Emulsion im Jahre 1869 und 1870 den Vorzug vor reinen Bromemulsionen. Er setzte dem Bromid $^1/_{12}$ Chlorkupfer[56]), oder Königswasser[57]) oder Chlorcobalt[58]) zu und liess immer hierbei das Silbernitrat vorwalten, wobei allerdings saure Substanzen, wie Chlorkupfer und Königswasser, kräftig der Schleierbildung entgegenwirken, was Lea hervorhebt; ferner sollen die Negative kräftiger werden. Ich selbst fand im Allgemeinen im Zusatz von Chlorsilber wenig Nutzen. Cooper benutzte Bromcadmium und Chlorcalcium und liess nicht das Silbernitrat, sondern Chlorcalcium vorherrschen[59]).

Eine Mischung von Chlorjodbromsilber übertrifft nach Carey Lea sowohl Jodbrom- als Jodchlorsilber. Schon ganz wenig Jodsalz ändert den Charakter der Chlorbromplatten, indem sie statt graubraun nunmehr schwärzlich und reich an Halbtönen sind; er empfahl diese Mischung sowohl mit als ohne Silbernitrat-Ueberschuss[60]).

In dem von der französischen photographischen Gesellschaft preisgekrönten Verfahren von Chardon ist Bromsilber mit ganz wenig Chlorsilber und einem Ueberschuss von löslichem Chlorid empfohlen, wobei Chardon ausdrücklich bemerkt, er schreibe dem entstehenden Chlorsilber keinen Werth zu, sondern er wolle nur das Vorhandensein von überschüssigem löslichen Bromid umgehen; in dem von der belgischen Gesellschaft prämiirten Verfahren von Warnerke wird reines Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat empfohlen.

IX. Wirkung von überschüssigem Silbernitrat oder löslichem Bromid in der Collodion-Emulsion.

Es ist nicht gleichgültig, ob das Bromsilber bei der Darstellung von Collodion-Emulsion mit überschüssigem löslichen Bromid oder überschüssigem

0,2 bis 0,3 gr Silbernitrat im Ueberschuss. Die Emulsion wird nicht gewaschen, sondern in eine Albumin-Gummi-Gallus-Lösung gelegt. — Es ist auch dieselbe Vorschrift für überflüssiges lösliches Bromid angegeben worden; es bleibt dann das Königswasser weg und wird nur 1,18 gr Silbernitrat zugesetzt. Seine spätere Vorschrift s. Brit. Journ. 1875. S. 172 und Phot. Corr. 1875. S. 161.

55) Brit. Journ. Phot. 1875. S. 291. Phot. Mitth. 1875. Bd. 12, S. 93.

56) Phot. Mittheil. 1870. Bd. 7, S. 65.

57) Phot. Mittheil. 1870. Bd. 7, S. 97 und 277; aus Philadelphia Photographer.

58) Brit. Journ. Phot. 1875. S. 122 u. 196. Phot. Corresp. 1875. S. 142 u. 201.

59) Phot. Mitth. 1873. Bd. 9, S. 275; aus Brit. Journ. Almanac. Auf 52 Theile wasserfreies Bromcadmium 8 Theile wasserfreies Chlorcalcium und eine zur Sättigung nicht hinreichende Menge von Silbernitrat. In die Emulsion gab er milchsaures Ammon und überzog die Platten mit Gummi-Gallus-Tannin.

60) Brit. Journ. Phot. 1875. S. 122. Phot. Corresp. 1875. S. 142 u. 162. Auf 30 gr Collodion 0,526 kryst. Bromcadmium, 0,156 Bromammonium, 0,125 Jodammonium, 2 Tropfen Königswasser, 5,625 Pyroxylin; dann 1,56 bis 1,87 Silbernitrat, dann 0,125 Kupferchlorid. Enthält überschüssiges Silbernitrat. Als Präservativ dient Albumin und Gallussäure, als Entwickler kohlensaures Ammoniak und Pyrogallol.

Silbernitrat gefällt wird. Selbst wenn man nach dem Mischen die Emulsion noch so gut mit Wasser wäscht und die überschüssigen löslichen Salze thunlichst eliminirt, ist ein Unterschied im photographischen Verhalten des Bromsilbers bemerkbar.

Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat hergestellt, erscheint in dünnen Schichten bei auffallendem Lichte weisslich und lässt mehr Licht vom violetten, als vom rothen Ende des Spectrums durchdringen. Es ist selbst nach dem sorgfältigsten Waschen mit Wasser, bis dieses keine Reaction auf Silbernitrat mehr gab, noch merklich — ungefähr zwei bis dreimal — lichtempfindlicher[61]) als das mit überschüssigem löslichem Bromid erzeugte und ist nicht nur durch das Licht, sondern auch durch den chemischen Entwickler leichter als letzteres reducirbar. Der Grund dieser höheren Lichtempfindlichkeit mag hauptsächlich in Spuren von anwesendem Silbernitrat liegen, welche hartnäckig dem Bromsilbercollodion anhaften und kaum mit kochendem Wasser entfernt werden können. Silbernitrat ist ja auch in anderen Fällen, z. B. bei Jod- und Bromsilber mit physikalischer Entwickelung ein guter Sensibilisator (Band II, Heft 7, S. 10 dieses Werkes). Dass wirklich das Silbernitrat die Ursache der gesteigerten Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers ist, zeigt das folgende Experiment. Wenn dem gewaschenen Bromsilber 0,1 bis zu 1 Procent Silbernitrat zugesetzt wird, steigt seine Lichtempfindlichkeit um das Zwei- bis Dreifache, so dass nur $^1/_2$ bis $^1/_3$ jener Belichtungszeit, die für das vom Silbernitrat-Ueberschuss durch Waschen befreite Bromsilber erforderlich ist, angewendet werden darf. Bei der Vermehrung des Silbernitrat-Ueberschusses über 2 bis 3 Procent erweist sich die Steigerung der Lichtempfindlichkeit nicht viel bedeutender und verläuft der Entwickelungsprocess des latenten Lichtbildes unregelmässig, d. h. es tritt eine allgemeine Schwärzung der Schicht ein. — Bemerkt muss noch werden, dass bei Gegenwart von Spuren des Silbernitrates die Umwandlung des flockigen Bromsilbers in das feinzertheilte leichter erfolgt, als bei Gegenwart von löslichem Bromid (s. S. 220).

Die mit Silbernitrat-Ueberschuss hergestellte Bromsilber-Collodion-Emulsion ist wohl sehr empfindlich, neigt aber zu Verschleierungen, selbst wenn man ganz schwache alkalische Pyrogallus-Entwickler (z. B. mit wenig kohlensaurem Ammoniak) anwendet. Dies musste auch Carey Lea, welcher anfangs diesen Umstand nicht anerkennen wollte, später zugeben; freilich nur für eine solche Bromsilber-Emulsion, welche neben dem Silbernitrat-Ueberschuss keine Säure enthält. Er setzte deshalb auf 100 cc Emulsion 3 bis 6 Tropfen Königswasser (100 Theile Salzsäure, 50 Th. Salpetersäure zuvor schwach erwärmt bis die Flüssigkeit orangegelb wird und Gasbläschen aufsteigen lässt) und betont die schleierwidrige Wirkung dieses Zusatzes[62]).

Später schränkte Carey Lea seine Behauptungen ein, indem er sagte[63]), dass freies salpetersaures Silber in der reinen Bromsilber-Emulsion schlechte

61) Die Vergleichung der Lichtempfindlichkeit kann ausser mit einem Sensitometer durch directe photographische Aufnahmen vorgenommen werden. Als Object der photographischen Aufnahmen dient eine Composition von grellstem Weiss (Gyps) bis zu den dunkelsten Schattenpartien. Als Mass zur Zahlenangabe der Lichtempfindlichkeit wird von der bis jetzt nicht bezweifelten Annahme ausgegangen, dass die Lichtempfindlichkeit einer Verbindung umgekehrt proportional mit der zur Hervorrufung eines bestimmten Effectes nöthigen Belichtungsdauer ist.

62) Phot. Mitth. 1870. Bd. 7, S. 65 und 97.

63) Phot. Mitthei.. 1875. II, S. 22; aus Brit. Journ.

Resultate (starken Schleier) gibt, dass aber Chlorsilber, welches in der Emulsion durch Königswasser oder ein lösliches Chlorsalz im Collodion erzeugt wurde, sehr vortrefflich wirke; es erlaubt beliebig viel (?) Silbernitrat zuzusetzen. Ferner fand er die wichtige Thatsache, dass reines Bromsilber, welches aus wässerigen Lösungen mit überschüssigem Bromkalium ($^7/_8$ Aeq. Silbernitrat auf 1 Aeq. Bromkalium) gefällt, gewaschen und dann in Collodion eingetragen wurde, ein dünnes aber reines Bild gibt. Mit Ueberschuss von Silbernitrat gefällt und gewaschen war das Bild intensiver aber nicht so rein.

Es hatte schon Bolton 1865 dem Bromammonium um $^1/_{10}$ Silbernitrat mehr zugesetzt, als zur gegenseitigen Umsetzung nothwendig ist[64]); er gab an, dass wenig Silbernitrat unempfindlich mache, mehr dagegen die Empfindlichkeit hebe, für gewöhnlich aber nahm er überschüssiges Bromid mit einem organischem Sensibilisator[65]), ebenso Sayce. Carey Lea[66]) sprach sich anfangs sehr entschieden für einen Ueberschuss von $^1/_7$ bis $^1/_{16}$ Silbernitrat aus und sprach die Ueberzeugung aus, dass man nur aus Irrthum einen Bromid-Ueberschuss empfehlen konnte, denn die klarsten (?) kräftigsten und empfindlichsten Schichten erhält man mit Silbernitrat-Ueberschuss; ist zu viel von dem letzteren vorhanden, so lässt sich kein gutes Bild mehr entwickeln; er bemerkte ferner, dass die Haltbarkeit der Emulsion sich um so mehr vermindert, je mehr Silbernitrat im Ueberschuss angewendet wird. Er hielt auch bei seinen späteren Publikationen[67]) fest, einen Ueberschuss von Silbernitrat anzuwenden, um höhere Empfindlichkeit zu erlangen; er nahm sogar 40 Proc. mehr Silbernitrat, als zur Umsetzung der Bromide nöthig ist. Stuart Wortley liess das Silbernitrat vorwalten[68]); ebenso Gough[69]).

Wilson fand ebenfalls, dass das Bromsilber bei Gegenwart von Silbernitrat viel empfindlicher sei, jedoch soll nicht mehr Silbernitrat als $^1/_4$ Gramm pro 100 Gramm Emulsion überschüssig vorhanden sein; mit mehr überschüssigem Silbernitrat ist dann die Empfindlichkeit wohl grösser aber es treten Flecken beim Entwickeln auf[70]).

Nach einer Angabe im Brit. Journ.[71]) fand man die mit Bromidüberschuss hergestellte Bromsilber-Emulsion im Collodion 4 mal weniger empfindlich, als die mit Silbernitrat-Ueberschuss.

Diese Beispiele zeigen, dass man frühe den sensibilisirenden Einfluss des Silbernitrates auf Bromsilber-Collodion kannte. Trotzdem erhielt man nicht immer die gewünschten Resultate, weil man von einem Vorurtheil befangen, immer ein Präservativ (Tannin, Gallussäure etc.) aufgoss[72]), dieses wohl theilweise durch Waschen wieder entfernte, aber immerhin durch die gleichzeitige Anwesenheit von Silbernitrat und zersetzlichen organischen Substanzen häufig den Keim zu Selbstzersetzungen legte, welcher beim Aufbewahren die Empfindlichkeit der Platte raubte und Schleier verursachte.

64) Phot. Archiv (1866). 7, S. 53.
65) Selbst noch im Jahre 1874 (Brit. Journ.).
66) Phot. Archiv (1867). 8, S. 132. Phot. Mitth. 1867. 4, S. 313; aus Philad. Phot.
67) Phot. Mitth. 1870. 7, S. 96, 277; aus Philadelph. Phot.
68) Phot. Mittheil. 1871. 8, S. 90; aus Brit. Journ.
69) Brit. Journ. 1874. S. 329.
70) Phot. News. 1869. Bull. Soc. franç. 1869. S. 235.
71) 1874. S. 203.
72) Carey Lea bis in die neueste Zeit, Wortley, Cooper, Gough.

Die Thatsache, dass das mit Silbernitrat-Ueberschuss präparirte Bromsilber durch organische Präservative (Tannin, Caffe, Morphin etc.) nicht immer gewinne[73]), ja häufig sogar verliere, ist erst spät erkannt worden (s. u.).

Banks[74]) veröffentlichte in neueren Publikationen, dass ein kleiner Ueberschuss von Silbernitrat in der Collodionemulsion (etwa $^1/_{1000}$) für empfindliche Emulsionen absolut nothwendig sei; sie sind aber dann nur genügend haltbar bei Gegenwart von salpetersauren Metallsalzen (z. B. Zinknitrat in ungewaschener Collodionemulsion aus Bromzink).

Ein mit Silbernitrat-Ueberschuss hergestelltes Bromsilbercollodion gibt anfangs ganz klare Negative, nach 1 bis 4 Stunden steigt die Empfindlichkeit beträchtlich, später stellt sich Schleier ein.

Eine solche Emulsion, welche schon Schleier gibt, wird durch Zusatz von überschüssigem Chlorid (z. B. Chlorcalcium etc.) verbessert; sie arbeitet dann klar, aber das lösliche Chlorsalz muss über eine Stunde, ja bis 24 Stunden einwirken; so langsam geht die Umsetzung vor sich[75]).

Bromsilber aus überschüssigem löslichen Bromid gefällt, ist im auffallenden Lichte gelb und lässt in dünner Schicht rothes Licht durch. Auch bei sorgfältigem Waschen ist es, wie erwähnt, unempfindlicher als die vorige Art des Bromsilbers. Nach der Ansicht des Verfassers kann der Grnnd dieser geringeren Zersetzlichkeit im Lichte nicht so sehr in der Anwesenheit von Spuren anhaftenden Bromkaliums, als in der Abwesenheit des Silbernitrates liegen (vergl. S. 237).

Wird Bromsilber mit ein wenig überschüssigem Silbernitrat erzeugt, so erleidet es eine Abnahme der Lichtempfindlichkeit, ob man das freie Silbernitrat mit Chlornatrium einerseits oder mit Bromkalium andererseits entfernt. Mit der Vermehrung des Chlornatriums von 0,1 bis auf 5 Procent bemerkte der Verfasser keine Abnahme der Empfindlichkeit des Bromsilbers, woraus er schloss, dass dasselbe an und für sich wenig hemmend sei. Anders steht es mit überschüssigen löslichen Bromiden (Bromkalium, Bromcadmium etc.). Mit der Vermehrung des überschüssigen löslichen Bromides ist immer ein Sinken der Lichtempfindlichkeit in rasch wachsendem Verhältniss sehr auffallend bemerkbar. So drückt z. B. ein Gehalt des Bromsilbers von $1^3/_4$ bis 2 Procent Bromammonium die Lichtempfindlichkeit (gegenüber dem gewaschenen Bromsilber) auf die Hälfte herab; bei weiterer Vermehrung des Bromammonium-Ueberschusses werden die Schichten noch viel unempfindlicher (Eder).

Noch sehädlicher wirkt überschüssiges Jodkalium in der Emulsion, welches sich allmählig mit dem Bromsilber in Jodsilber umsetzt und die Empfindlichkeit und Kraft raubt (Eder).

Trotz der geringeren Empfindlichkeit der Emulsionen ohne Silbernitrat-Ueberschuss werden doch sehr oft solche dargestellt, hauptsächlich wegen der Sicherheit betreffs der Klarheit und Haltbarkeit der Platten; die geringere Empfindlichkeit sucht man in diesem Falle durch geeignete „Präservative“ oder „Sensibilisatoren“ zu erhöhen.

73) Bekanntlich steigt dagegen die Empfindlichkeit des mit überschüssigem löslichem Bromid präparirten Bromsilbers durch organische Sensibilisatoren ausserordentlich.

74) Brit. Journ. Phot. 1883. S. 273. Phot. Wochenbl. 1883. S. 245.

75) Miller, Phot. News. 1876. S. 122; aus Anthony's Photographic Bulletin.

Interessant ist es, dass man an dem Farbenton des mit Pyro alkalisch entwickelten Negativs oft einen Unterschied bemerken kann; Emulsionen mit überschüssigem Silbernitrat geben oft Matrizen mit einem grünlichen Stich, jene mit überschüssigem Bromid zeigen eine röthliche oder bräunliche Farbe (Wortley[75a]).

Emulsionen mit überschüssigem Silbernitrat zersetzen sich beim zu langen Stehen, indem allmälig stärker werdender Schleier auftritt; also ist die Zeit des Reifens in diesem Falle begrenzt.

Es wurde auch empfohlen die Collodion-Emulsion mit überschüssigem Silbernitrat reifen zu lassen und dann erst das letztere durch zugesetztes lösliches Chlorid zu beseitigen — ein guter Plan, weil man die Empfindlichkeit zuerst steigert, dann die Schleierbildung hindert; diesen Weg schlugen Mehrere ein (s. dieses Heft S. 225).

Diese Idee, das Bromsilbercollodion zuerst mit geringem Ueberschuss von Silbernitrat herzustellen und die Emulsion einige Zeit reifen zu lassen, dann das Silbernitrat durch ein lösliches Chlorid (Chlorcobalt oder Chlorcalcium) zu entfernen, ging im Jahre 1875 von Carey Lea und fast gleichzeitig von Newton aus[76]); ersterer bediente sich des Kupferchlorids, das er wegen seiner Unzuverlässigkeit später durch das sicherer wirkende Chlorcobalt ersetzt, letzterer empfahl schon damals Chlorcobalt oder Chlorcalcium[77]).

Singer fand diese Methode sehr empfehlenswerth und legte einen Hauptwerth darauf, dass er die mit der ungewaschenen Emulsion überzogenen Platten nach dem Erstarren mit einem alkoholischen Präservativ überzieht, wodurch die Manipulation rascher wird[78]).

Später machte Singer eine sehr vortheilhafte Verbesserung seines Verfahrens, aus einer Bromsilber-Emulsion das überschüssige Silbernitrat durch Chloride zu entfernen, bekannt[79]): Wenn man eine mit überschüssigem Silbernitrat hergestellte Bromsilber-Collodion-Emulsion mit festem, grobkörnigem Chlornatrium unter zeitweiligem Umschütteln 12 Stunden stehen lässt, so wird alles Silbernitrat in Chlorsilber umgewandelt, der Ueberschuss von Chlornatrium bleibt am Boden der Flasche und kann durch Decantiren oder Filtriren über Wolle entfernt werden; bei der unendlich geringen Löslichkeit von Chlornatrium in Aether-Alkohol können nur minimale Mengen in die Lösung gehen. Diese Methode ist besonders dann geeignet, wenn die Emulsion noch ungewaschen zum Ueberziehen von Platten, welche nur mit einem alkoholischen Präservativ gewaschen werden, dienen soll.

In analoger Weise kann der Silbernitrat-Ueberschuss durch Schütteln mit kohlensaurem Kalk (Bildung von kohlensaurem Silberoxyd) oder Cyankalium (Bildung von Cyansilber) entfernt werden (Singer[80]), womit man die Emulsion 6 bis 24 Stunden damit in Berührung lässt.

75a) Phot. Mitth. Bd. 8, S. 90.

76) Vergl. den Prioritätsstreit in Phot. News. 1876. S. 382.

77) Newton, Phot. News. 1875. S. 344, 409, 557 und 628.

78) Phot. Mitth. 1876. Bd. 12, S. 276; aus Philad. Phot. — a) Bromcollodion: 90 gr Alkohol, 150 gr Aether, 2,25 gr Pyroxylin, 5 gr Bromammonium-Cadmium, welches durch Lösen und Eindampfen von 186 Theilen Bromammonium und 276 Theilen Bromcadmium erhalten wird. — b) Auf 30 gr Bromcollodion werden 1,06 gr Silbernitrat, gelöst in 7,5 gr heissem Alkohol, zugesetzt. Die Emulsion hat jetzt einen Ueberschuss von 12 bis 18 ctgr Silbernitrat und mit diesem lässt man sie reifen. Nach 12 Stunden werden 0,1 gr wasserfreies gepulvertes Chlorcalcium hinzugefügt, tüchtig geschüttelt und nach 6 Stunden durch feines Zeug filtrirt. Ohne zu waschen werden damit Platten überzogen, und das alkoholische Präservativ (90 Alkohol, 0,75 Tannin, 0,75 Salicin, 0,31 Gallussäure) aufgegossen.

79) Phot. Mitth. 1876. Bd. 13. S. 214; aus Philad. Phot.

80) Phot. Mitth. 1876. Bd. 13, S. 215; aus Philad. Phot. — Es ist bemerkenswerth, dass Cyankalium das Pyroxylin denitrirt und das Collodion dünnflüssiger macht (Verf.).

Dem Vorgange Newton's und Singer's schloss sich auch Chardon in seiner von der „Société française de Photographie“ preisgekrönten Brochure „Photographie par émulsion sèche au bromure d'argent“ an. Er vermeidet einen Ueberschuss von löslichem Bromid, da angeblich bei einem Ueberschuss von Bromid die Herstellung einer guten Emulsion nicht möglich sei (?) Deshalb stellt er die Emulsion mit überschüssigem Silbernitrat her und beseitigt (wie Newton) diesen geringen Ueberschuss mit Chlorcobalt, wobei Chardon (was sehr wichtig ist!) dem Chlorsilber keinen weiteren günstigen Einfluss auf Empfindlichkeit etc. zuschreibt, sondern nur auf diese Weise das Silbernitrat entfernt, ohne lösliche Bromide (welche er vermeiden will) vorherrschen zu lassen.

Die mit überschüssigem löslichem Chlorid präparirte Bromsilber-Collodion-Emulsion ohne Sensibilisator braucht eine ungefähr 3 mal längere Belichtungszeit als eine analoge Emulsion mit Silbernitrat-Ueberschuss; erstere mit einem Sensibilisator, z. B. Tannin, wird wesentlich empfindlicher und kommt letzterer nahe (s. S. 237). Grössere Mengen von überschüssigem löslichem Chlorid drücken die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers bei weitem nicht so stark herab, wie lösliches Bromid; letzteres hält aber die Platten klarer. Uebrigens werden ja bei dem Fällen der Collodion-Emulsion mit Wasser alle derartigen grösseren Salzmengen entfernt (Eder).

Sobald ein Ueberschuss von Silbernitrat aus der Bromsilber-Emulsion durch Chloride (Chlornatrium, Chlorcobalt etc.) entfernt werden soll, muss vor allem darauf Rücksicht genommen werden, dass sich bei dieser Operation keine nennenswerthen Mengen von Chlorsilber bilden, sonst treten alle Erscheinungen auf, welche eine Chlor-Bromsilber-Emulsion zu zeigen pflegt und oft unerwünscht sind. Mit anderen Worten, der durch Chloride zu entfernende Ueberschuss von Silbernitrat muss möglichst gering sein.

Der Verfasser hat nun gefunden, dass Bromsilber-Emulsionen, welche mit überschüssigem löslichen Bromid und andererseits mit überschüssigem Chlorid dargestellt sind, dieselbe Empfindlichkeit zeigen, wenn sie beide mit Wasser gefällt und gut gewaschen und mit ein und demselben Sensibilisator (Tannin, Morphin) versetzt wurden.

X. Wirkung von Präservativen (Sensibilisatoren) auf Brom-Collodion-Emulsion.

Wird Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat in Collodion emulsificirt, so ist die Emulsion nach Waschen empfindlich genug und braucht keinen Sensibilisator, weil das anhaftende Silbernitrat diesen Dienst leistet.

Es ist bemerkenswerth, dass Bromsilber, welches mit Silbernitrat-Ueberschuss hergestellt ist, durch organische Sensibilisatoren oder, wie sie der Photograph häufig nennt, „Präservative“, selten verbessert, ja sogar oft verschlechtert wird, weil das als guter Sensibilisator wirkende Silbernitrat zersetzt und durch einen schlechteren organischen Sensibilisator ersetzt wird (H. W. Vogel). — [Vergl. Th. II, Heft 6, S. 10.]

Dies erkannte schon Sayce 1864[81]) und später namentlich Wortley[82]), welcher fand, dass die organische Substanz bei gleichzeitiger Gegenwart von

81) Schon Sayce schrieb 1864, dass ein Bromsilber-Collodion, in welchem Bromammonium ein wenig im Ueberschuss ist, an sich wenig empfindlich ist, wohl aber durch die Hinzufügung von Tannin empfindlich gemacht werden kann, welches er in das Collodion eintrug. Ferner: „für diesen Fall (Tanninzusatz) darf aber keine Spur eines Ueberschusses von freiem Silbernitrat sich in dem Collodion befinden!“ (Phot. Mitth. 1865. Bd. 2, S. 62; aus Phot. News.).

82) Brit. Journ. Phot. 1876. Bd. 23, S. 65.

Silbernitrat in der Emulsion keine Steigerung der Empfindlichkeit, sondern im Gegentheil eine Verminderung bewirke. Diese richtige Angabe wurde von Vogel stark unterstützt und brach sich aber langsam Bahn.

Namentlich beim Aufbewahren zersetzen sich silbernitrathaltige Emulsionen, welche als „Präservativ“ zugleich Tannin, Gallussäure etc. enthalten und geben dünne schleierige Bilder. Trotzdem wurden oft solche Emulsionen, besonders durch Carey Lea empfohlen.

Mit bestem Erfolge führte Warnerke das Bromsilber-Collodion-Verfahren ohne Präservativ durch, wofür er den Preis von der Belgischen photographischen Gesellschaft erhielt. Er versetzte ein Bromzink-Collodion mit überschüssigem Silbernitrat und dann (um Verschleierung zu verhindern) mit Königswasser (s. u.). Diese Emulsion wurde ohne irgend einen Sensibilisator oder organisches Präservativ verwendet. Leider ist sich auch Warnerke über die Wichtigkeit des überschüssigen Silbernitrates, welches noch nach dem Zusatz des Königswassers vorherrschen soll, nicht klar geworden; denn er sagt: „die Emulsion enthält häufig einen kleinen Ueberschuss von Silbernitrat oder von Königswasser,“ von dem er sie durch Waschen befreit. Ueber dieses „entweder — oder“ darf aber nicht so leicht hinweggegangen werden, wie es von Warnerke und der zur Prüfung seiner Arbeit zusammengetretenen Commission geschehen ist.

Wird Bromsilber in Collodion mit überschüssigem löslichen Bromid emulsificirt, gewaschen und dann Platten überzogen, so sind dieselben sehr unempfindlich und geben dünne, kraftlose Bilder: Es mangelt in diesem Falle der Sensibilisator (s. S. 236).

Setzt man zur Emulsion Tannin, Gallussäure, Morphin u. dergl. oder badet die Platten in Lösungen derselben oder in albuminhaltigen Flüssigkeiten, so steigt die Empfindlichkeit um das 3 bis 10fache und die Bilder entwickeln sich brillant, klar und kräftig.

Aehnlich verhält sich Chlorbromsilber mit überschüssigem löslichen Bromid, wenngleich in diesem Falle der Unterschied nicht so stark bemerkbar wird.

Diese Emulsionen benöthigen also Präservative oder Sensibilisatoren, welche zumeist starke Absorptionsmittel für Brom sind (s. Chemische und optische Sensibilisation Theil II dieses Werkes Heft 6, S. 10).

Eine mit überschüssigem löslichen Bromid erzeugte und gefällte Collodion-Emulsion, hinterher mit einem Sensibilisator versetzt, hat vor der mit Silbernitrat-Ueberschuss erzeugten unverkennbare Vorzüge, selbst wenn erstere bei gleicher Entwickelung weniger empfindlich sein sollte; weil sich die geringe Empfindlichkeit durch die Möglichkeit, einen sehr starken Entwickler gefahrlos anwenden zu können, ausgleicht.

Offenbar waren es dieselben Gründe, aus welchen Bolton noch 10 Jahre nach seinen ersten Arbeiten über Bromsilber-Collodion dabei blieb, das lösliche Bromid vorwalten zu lassen, trotzdem inzwischen (s. S. 235) vielfach der Silbernitrat-Ueberschuss modern geworden war. Auch Cooper blieb dabei, dass „für Zwecke, wo es auf eine kurze Exposition nicht ankommt, die Emulsionsplatten mit einer Spur eines Bromüberschusses die sichersten und reinlichsten sind“ [83]). Cooper, Singer, Chardon wollten von überschüssigem Silbernitrat nichts wissen und Wilde spricht sich direct für

83) Phot. Mitth. 1873. 9, S. 375; aus Brit. Journ. Almanac.

überschüssiges lösliches Bromid aus, weil damit sich am sichersten arbeiten lasse.

In der That neigt derartige Emulsion am wenigsten zur Verschleierung bei der Entwickelung oder allmähligen Verschlechterung durch atmosphärische Einflüsse.

Die Präservative werden meistens in nachfolgender Weise auf die Bromsilber-Collodionschicht gebracht: Man giesst das Bromsilber-Collodion auf die Glasplatten, lässt abfliessen und unter stetiger Bewegung so lange trocknen, bis das Collodion an der Abtropfecke sich butterartig anfühlt; völlig trocken darf die Schicht nicht werden. Man taucht nun die Platte entweder direct in das Präservativbad bis die fettigen Streifen verschwunden sind (was 2 bis 4 Minuten dauert) oder badet sie in Wasser bis dieses gleichmässig angenommen wird und übergiesst dann zweimal mit dem Präservativ (die erste Portion derselben soll das Wasser verdrängen), dann lässt man trocknen.

Die Präservative können auch in das Bromsilber-Collodion selbst gegeben werden, so dass die damit überzogenen Platten ohne weiteres Baden oder Uebergiessen verwendbar sind (s. S. 241); allerdings fand der Verfasser, dass der Effect in diesem Falle nicht immer so gut ist, wie beim Baden der erstarrten Collodionschicht in der wässerigen Lösung des Präservativs.

Nichtsdestoweniger empfehlen Viele das Präservativ direct zur Emulsion zu geben, z. B. Chardon Cinchonin und Chinin (s. S. 239). Abney fügte 1 Theil gesättigte alkoholische Guajacgummi-Lösung zu 5 bis 20 Theilen Collodion-Emulsion[84]); vor dem Entwickeln müssen solche Platten mit Alkohol übergossen werden.

Der Verfasser versuchte den Zusatz von 0,2 gr Tannin oder besser ebensoviel Gallussäure pro 100 cc Bromsilber-Collodion mit gutem Erfolg, obschon Baden der Schicht in der wässerigen Lösung vielleicht besser ist.

Als „Präservative“ oder richtiger Sensibilisatoren für Collodion-Emulsionen, welche meistens als Bäder angewendet werden, dienen: Tannin in wässeriger 1 bis 3procentiger Lösung. Dieses Mittel gibt klare und sehr kräftige Bilder.

Tannin, schon von Sayce 1864 als guter Sensibilisator für Bromsilber-Collodion erkannt, kann sowohl in die Emulsion selbst gegeben oder als Bad verwendet werden. Nach Carey Lea[85]) gibt es leicht harte Bilder; er mischt es daher mit Gummi arabicum und Zucker (z. B. 1 gr Tannin auf 5 gr Gummi und Zucker), Albumin etc. etc.

Durch den Zusatz von Gummi werden die Poren des Collodions nach dem Trocknen offen erhalten und die Entwickelung geht sicher und ohne Fleckenbildung vor sich. Zu viel Gummi bewirkt das Loslösen der Collodionhaut vom Glas.

Pyrogallol in Bier gelöst (1 : 480), von Abney empfohlen[86]), gibt weichere Bilder.

Gallussäure gibt weichere Bilder als Tannin, gibt aber bei zu grosser Concentration Krystallisationen auf der Platte, weshalb man oft Gummi oder

84) Abney, Photography with emulsions. 1882. S 85.
85) Phot. Archiv. 1871. S. 7.
86) Abney Photography with Emulsion 1882. S. 90. Phot. News. 1879. S. 267. — Durch diesen Zusatz wird die Schicht hornartig.

Zucker zusetzt z. B. 150 cc Wasser, 12 gr. Gummi arabicum, 3 gr Zucker, 0,7 gr Gallussäure. Boivin empfahl eine Lösung von 1 Theil Gallussäure und 15 Theile Tannin in 300 Theilen Wasser, worin man die Platten badet und freiwillig trocknen lässt[87]).

Morphin [als Bad (1 : 800)] wirkt auf Bromsilber-Collodion ohne Silbernitrat-Ueberschuss so sensibilisirend wie Tannin; letzteres gibt aber den Bildern mehr Kraft. Bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat reducirt das Morphin dieses. Auch das essigsaure Morphin ist wirksam, z. B. in einer Lösung 1 : 200 und etwas Essigsäure oder noch $^1/_4$ Pyrogallol vom Gewichte des Morphinsalzes[88]).

Salicin (später neben Gallussäure und Tannin verwendet) wurde von Wortley 1872 als Bad für Collodion-Emulsionsplatten benutzt. Chinin (zu 0,2 gr pro 100 cc Emulsion) ist nach Chardon ein besserer Zusatz zu seiner Emulsion (s. u. S. 257) als Morphin (welches auch ein gutes Präservativ ist), Cinchonin oder Aesculin[89]). Cinchonin mit Tannin-Gallussäure soll ein gutes Präservativ (als Bad) sein; Ipecacuanadecoct soll ähnlich wie Morphin wirken[90]).

Daturin wirkt nach Carey Lea gut, doch sind nach demselben Tannin oder Carmin-Schwefelsäure besser.

Flavin (ein gelbes Pulver aus Quercetron bereitet für die Färberei) gibt mit Gummi empfindliche Emulsionsplatten; jedoch werden helle Gegenstände und die Luft unrein (Carey Lea).

Nägelchen-Absud wirkt ungefähr gleich dem Kaffee, arbeitet aber reiner. Lakmus ist gut, das Bild verschwindet aber bald von der Platte, wenn es nicht bald nach dem Exponiren entwickelt wird[91]), besonders wenn die Lakmus-Lösung durch Säuren roth gefärbt war.

Harnstoff wurde besonders für Emulsionen mit Silbernitrat-Ueberschuss empfohlen, weil er sich mit letzterem nicht zersetzt[92]).

Gummi arabicum gibt nach Carey Lea bei Bromsilber-Collodion (mit Silbernitrat-Ueberschuss präparirt) grosse Empfindlichkeit, allein ungenügende Intensität, weshalb man andere Substanzen, am besten Tannin zusetzt[93]). [S. S. 238.]

Legt man eine mit Collodion-Emulsion überzogene Platte in Wasser und dann in Gelatinelösung (1 : 24), die auch noch andere Sensibilisatoren enthalten kann[94]), so gestatten die Platten nach dem Trocknen die Anwendung eines ebenso starken Entwicklers als Gelatine-Emulsion, während sonst augenblicklich Schleier entstehen würden. Die Gelatine kann schliesslich mit etwas warmem Wasser entfernt werden. Solche Bilder haben die

87) Brit. Journ. Phot. 1877. S. 329.
88) Boivin, Brit. Journ. 1877. S. 315.
89) Phot. par émulsion sèche au bromure d'argent. 1877.
90) Boivin nimmt 1 Th. Gallussäure, 1 Th. Tannin, 1 Th. Cinchonin, 360 Th. Alkohol und 2000 Th. Wasser (Brit. Journ. Phot. 1877. S. 315).
91) Carey Lea (Phot. Archiv. 1871. S. 8). Er hatte früher diese Substanz empfohlen.
92) Brit. Journ. Phot. 1871. S. 431.
93) Phot. Archiv. 1871. S. 7.
94) Z. B. auf 500 cc Gelatinelösung 1 gr Soda oder Ferrocyankalium. (Vergl. dieses Heft S. 331.)

volle Brillanz nasser Collodionplatten[95]). Auch Monshat empfahl einen Gelatine-Ueberzug[96]).

Wortley schlug 1876 den Zusatz von gelöster Gelatine zur Collodion-Emulsion vor[97]). Wilde mischte schwach erwärmte Gelatine-Emulsion mit gleichem Vol. Collodion-Emulsion; die ausgeschiedene Masse wird in 10 Th. Alkoholäther gelöst und diese Lösung reicht hin das zehnfache Vol. Bromsilber-Collodion zu „organificiren". Jedoch wird in dieser Weise nicht die Empfindlichkeit der Gelatine-Emulsion erreicht.

Albumin als Ueberzug für gewaschene Collodion-Emulsionsplatten arbeitet nach Carey Lea nur in Verbindung mit anderen Substanzen gut[98]). Bei seinen verschiedenen Jodbromsilber-Emulsionen wendete er ein Gemenge von Albumin mit Gummi, Tannin, Gallussäure an[99]); er schreibt den Albumin-Mischungen die Eigenschaft zu, seinen (mit Silbernitrat-Ueberschuss hergestellten) Platten grosse Feinheit und ausgezeichnete Empfindlichkeit zu geben.

Bei Bromsilber-Platten mit überschüssigem löslichem Bromid ist Albumin von geringerer Wirkung als Tannin, Gallussäure etc.

Thee- oder Kaffe-Absud sensibilisiren wahrscheinlich vermöge ihres Gerbstoffgehaltes. Gebrannter Kaffe ist wirksamer als ungebrannter. Z. B. wurde 1 Theil gemahlener gebrannter Kaffe und 12 Theile kochendes Wasser nach dem Erkalten mit Gallussäure gesättigt als Präservativ für Bromsilber-Collodion zu Diapositiven empfohlen[100]). Nach Carey Lea gibt Kaffe weniger Empfindlichkeit und weniger klare Schatten als Tannin[101]). Der von Newton vorgeschlagene Theeaufguss soll nach Carey Lea[102]) sehr gut sein (besser als Tannin oder Kaffe) und zwar 1 Th. Thee mit 24 Th. Wasser warm durch einige Stunden digerirt arbeitet am besten ohne weiteren Zusatz und gibt klarere Bilder als Carminschwefelsäure, jedoch weniger Zeichnung in den Schatten.

Carmin-Schwefelsäure wurde als Präservativ-Bad von Carey Lea empfohlen[103]) und dem Tannin, Kaffe, Gallussäure, Eiweiss vorgezogen; es wurde auch von Stolze bei seinen Aufnahmen der Ruinen von Persepolis mit Erfolg verwendet[104]); Stolze's Emulsion enthielt überschüssiges Silbernitrat; Gummizusatz zur Carminlösung schädigte die Haltbarkeit und Reinheit.

95) Banks, Brit. Journ. Phot. 1883. S. 132, 202, 236. Phot. Wochenbl. 1883. S. 114, 151, 162.

96) Brit. Journ. Phot. Almanac for 1880. S. 190.

97) Brit. Journ. Phot. 1876; auch 1877. S. 136.

98) Phot. Archiv. 1871. S. 8; aus Brit. Journ. Phot. Archiv. 1871. S. 7.

99) Phot. Corresp. 1875. 12, S. 165; aus Brit. Journ. — Vorschrift: 360 gr Wasser, 30 gr dicke mit Zucker versetzte Gummilösung, 30 gr präparirtes Albumin (hergestellt durch Schlagen von Eiweiss mit dem gleichen Vol. Wasser unter Zusatz von 5 Tropfen Essigsäure), 30 gr. alkoholische Gallussäure (1 : 8), endlich 15 gr einer wässerigen (1 : 8) Tanninlösung.

100) Brit. Journ. Phot. 1884. S. 738. Phot. Wochenbl. 1884. S. 398.

101) Phot. Archiv. 1871. S. 9.

102) Phot. Archiv. 1871. S. 264.

103) 30 gr. beste Cochenille werden mit 20 cc rauchender Schwefelsäure zu Brei zerrieben, dann noch 20 cc Schwefelsäure zugesetzt, im Wasserbade kurze Zeit erwärmt und die Lösung nach dem Erkalten eine Woche lang hingestellt. Dann setzt man 600 cc Wasser zu und so viel Kalkmilch, dass die Mischung rothes Lakmuspapier bläut; hierauf wird filtrirt und mit Wasser das Filtrat auf 1600 cc gebracht. Als Präservativ dient 12 Th. dieser Lösung, 84 Th. Wasser, 1 Th. Gummi und 1 Th. Zucker (Phot. Archiv. 1871. S. 9.

104) Phot. Wochenbl. 1881. S. 245.

XI. Zusätze verschiedener Art zur fertigen Collodion-Emulsion.

Zusatz von Curcumatinctur in Bromsilber-Collodion wurde als Mittel gegen Lichthöfe empfohlen[105]).

In die Bromsilber-Collodion-Emulsion wurde nach Abney zuerst Albumin gegeben, welches er dem Worthley'schen Gelatine-Zusatz vorzieht[106]); er fügte dem Bromsilbercollodion ein wenig mit etwas Ammoniak versetztes wässeriges Albumin zu, bevor er das angesäuerte Silbernitrat (in geringem Ueberschuss) zusetzte.

Es wurden ausser den S. 239 angegebenen Zusätzen noch viele andere zur Collodion-Emulsion empfohlen, diese haben den Zweck grössere Klarheit zu erzielen (z. B. Säuren, welche während der Emulsification zugesetzt werden, s. S. 229) oder die Empfindlichkeit zu erhöhen (z. B. Zusatz von überschüssigem Silbernitrat, welches wieder ausgewaschen wird s. S. 233).

Harze. In der Collodion-Emulsion mit überschüssigem Silbernitrat ist Zusatz von Schellack nach Carey Lea von guter Wirkung, obschon er andere Präservative vorzog; bei Abwesenheit von Silbernitrat soll nach Lea das Harz ohne Wirkung sein[107]). Plücker fügte 0,3 Proc. Schellack zur Emulsion[108]); Stillmann 0,2 Proc. Ammoniak-Gummi[109]). Carey Lea beobachtete schon 1867 die günstige Wirkung von Guajacgummi in Emulsionen mit überschüssigem Silbernitrat[110]); später empfahl es Abney s. S. 238. Bollone verwendete ordinäres Harz[111]). Dawson verwarf die Harze, weil sie die Schicht undurchdringlicher machen[112]).

Ein geringer Zusatz von Chlorgold soll nach Newton[113]) das Bromsilbercollodion empfindlicher machen, z. B. 2 Tropfen Chlorgoldlösung (1:60) pro 250 ccm Emulsion oder ein Bad von wässerigem Chlorgold in grosser Verdünnung (1 Tropfen Goldlösung auf 360 cc Wasser; jedoch tritt mit der gesteigerten Empfindlichkeit anfangs Schleier auf, nach einer Woche arbeitet die Emulsion klar, später verschwindet die Wirkung wieder[114]).

Salpetersaures Uranoxyd wurde von Wortley als schleierwidriges Mittel während der Emulsification zugesetzt[115]).

Wortley führte apfelsaures Silber in die Emulsion ein und rühmte die Empfindlichkeit und Brillanz solcher Platten[116]).

Jodtinctur (Lösung von Jod in Alkohol) wird zur fertigen Emulsion gegeben, wenn sie bei einer Vorprobe schleierige Bilder ergeben hat. Es

105) Brit. Journ. Phot.; aus Phot. Archiv. 1876. S. 79.
106) Brit. Journ. 1877. S. 136 und 294. Phot. News. 1877. S. 175 und 202. Dabei geht nämlich Silberalbuminat in die Emulsion.
107) Phot. Archiv. 1867. S. 378. Phot. Mitth. Bd. 11, S. 21.
108) Phot. Corresp. 1874. Bd. 11, S. 15; aus Bull. Belge.
109) Phot. Mitth. 1877. Bd. 14, S. 122.
110) Phot. Archiv. Bd. 8, S. 378.
111) Bull. soc. franç. 1873. S. 205.
112) Phot. Archiv. 1869. Bd. 10, S. 148.
113) Phot. News. 1878. S. 9.
114) Newton, Brit. Journ. Phot. Almanac for 1876. S. 166.
115) Das Uransalz wird in 2 Th. Aether gelöst; das Crystallwasser sammelt sich am Boden. Zur Emulsion setzt man die ätherische Lösung. Auf 1 Th. Bromsalz nimmt Wortley 4 Th. Urannitrat, welches er mit Salpetersäure ansäuerte, wenn es nicht sauer reagirt (Phot. Archiv 1872. S. 74).
116) Phot. Archiv. 1873. S. 116.

genügten einige wenige Tropfen, um den Schleier zu zerstören, jedoch soll man nach dem Zusatz mindestens 12 Stunden warten bis die Reaction vollendet ist. Bromtinctur wirkt ähnlich.

Aloëtinctur gibt in einigen Tropfen der Bromsilberemulsion (mit etwas $AgNO_3$-Ueberschuss) nach Carey Lea bessere Resultate als Schellack, Guajac oder kampferhaltige Seifentinctur[117]). Constant erhielt durch Ersetzen der Aloëtinctur durch Tolubalsam sehr gute Resultate[118]).

Fox setzte alkoholische Seifenlösung zu, so dass sich in der Emulsion ölsaures Silber bildete[119]).

117) Phot. Achiv. 1867. S. 380.
118) Phot. Archiv. 1868. S. 219.
119) Phot. Almanac. for 1875. S. 55.

ACHTZEHNTES CAPITEL.

DIE WICHTIGSTEN OPERATIONEN BEI DER DARSTELLUNG VON COLLODION-EMULSIONEN.

I. Mischung des gelösten Silbernitrates und des gelösten Bromsalzes bei Gegenwart von Collodion.

Die alkoholische Silbernitrat-Lösung soll nur in kleinen Theilen, sehr allmählig und unter heftigem Schütteln dem bromirten Collodion zugesetzt werden; sonst entsteht grobes (resp. flockiges) Bromsilber, welches sich bald zu Boden setzt und kaum wieder fein emulsificirt werden kann, so dass man die Emulsion verloren geben muss (S. S. 220 und 221).

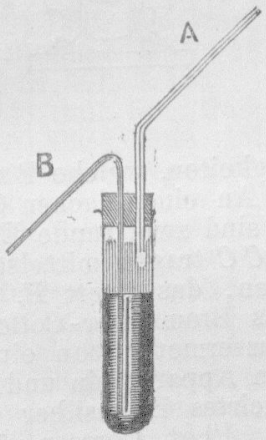

Fig. 130.

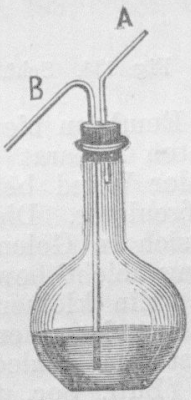

Fig. 131.

Spritzflaschen.

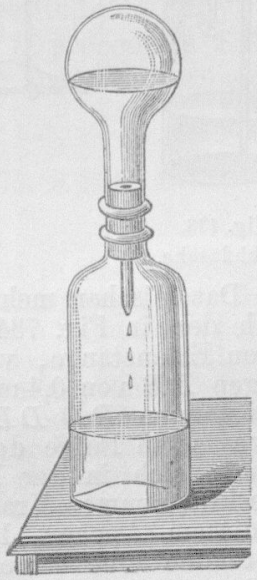

Fig. 132.
Mischflasche.

Dazu kann man sich einer Spritzflasche bedienen. Für kleine Quantitäten Silberlösung hat dieselbe die Form von Fig. 130, für grössere Quantitäten diejenige von Fig. 131. Man bläst bei *A* hinein und es spritzt dann die Silberlösung in dünnem Strahl bei *B* in das in einer Flasche befindliche bromirte Collodion; inzwischen schüttelt man öfter heftig.

Davanne[1]) richtete einen einfachen Apparat zum Mischen her und erzielte dadurch sehr feine Emulsionen. Er brachte die alkoholische Lösung des Silbernitrates in einen Glaskolben und verschloss denselben mit einem

1) Bull. Soc. franç. 1877. Phot. Corresp. 1877. S. 215. — Einen ähnlichen Apparat gibt Abney in seinem „Emulsionsprocess“ (1. Aufl. 1878; 2. Aufl. 1882) an.

durchbohrten Kork, welcher eine einerseits in eine Spitze ausgezogene Glasröhre trug (Fig. 132). Der Kork wurde mit dem andern Ende, wie die Figur zeigt, in die Flasche geschoben, welche das bromirte Collodion enthielt. Die beiden Gefässe sind nun verschlossen und stehen nur mittelst der ausgezogenen Glasröhre in Verbindung. Erst durch Schütteln und Stossen gelangt die Silberlösung allmählig in die Bromlösung.

Grössere Quantitäten kann man rascher mischen, wenn man die Flaschen durch zwei Glasröhren von höchstens 2 mm Durchmesser verbindet, wobei die Luft aus der unteren Flasche rascher in die obere entweichen kann (Fig. 133).

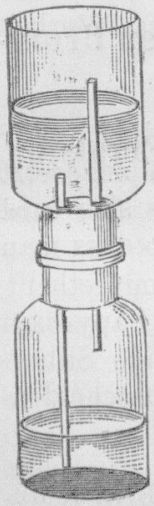

Fig. 133.
Mischflasche.

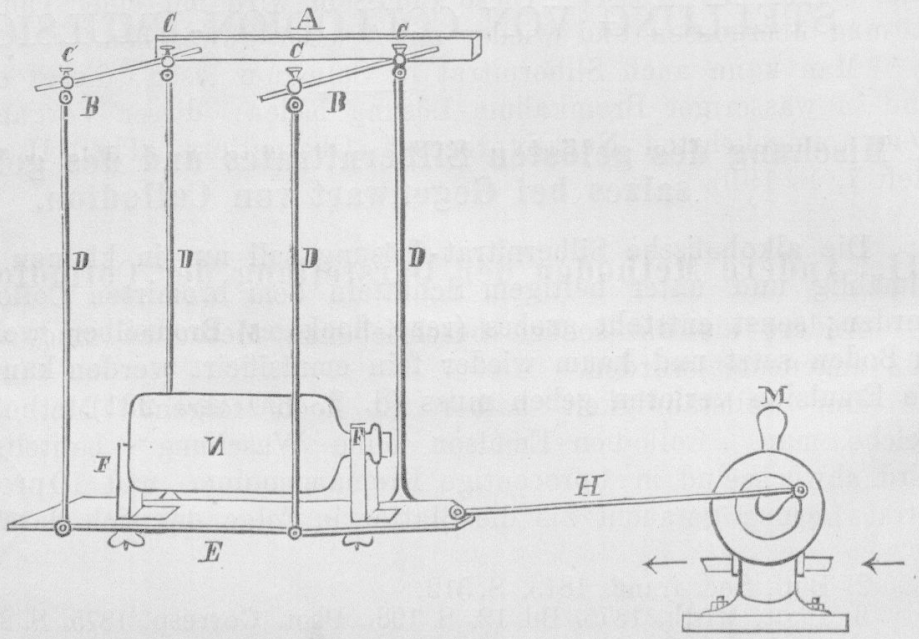

Fig. 134. Schüttelapparat.

Das Mischen mehrerer Liter Emulsion bietet Schwierigkeiten, welche Bardy durch den in Fig. 734 abgebildeten Apparat überwand. An einer flachen 0,6 m langen Eisenstange, welche an der Wand befestigt ist, sind zwei runde Eisenstangen *B B* von 0,4 m Länge aufgenietet. Die Ringe *C C C C* tragen mittelst der Eisenstangen *D D D D*, welche sich in Gelenken bewegen, das Brett *E*. Das Ganze ist in Folge der Gliederung leicht beweglich. Das Bromsilber-Collodion befindet sich in der Flasche *N*. Ein kleiner Motor (Wassermotor von einigen Meterkilogrammen Kraft) bewegt mittelst einer Kurbel den Apparat hin und her. In diesem Apparat liefert selbst ein schlecht emulsificirtes Bromsilber nach 24 Stunden eine feine Emulsion (Bull. Soc. franç. 1877. Phot. Corresp. 1877. S. 220).

Löst man das Silbernitrat in wenig Wasser und mischt diese Lösung mit Alkohol und Rohcollodion, während man auch das Bromsalz mit Collodion vermischt, so bildet sich beim Mischen des Bromcollodions und Silbercollodions eine sehr feine Emulsion, besonders wenn man das Bromcollodion in das Silbercollodion giesst.

Ueber das Entstehen eines flockigen Bromsilber-Niederschlages in der Emulsion s. S. 220 und 221.

II. Baden des zur Gallerte erstarrten Bromsalz-Collodions in Silbernitrat-Lösung.

Die Methode, Bromsalz-Collodion in eine Tasse zu giessen, erstarren zu lassen und 4 bis 10procentige Silbernitrat-Lösung im Ueberschuss darauf

zu giessen, um die zerkleinerte Collodiongallerte im Verlauf einiger Stunden zu silbern, gab Buyron[2]) im Jahre 1873 an. Carey Lea[3]), Phips[4]), Wortley[5]), Fabre[6]) u. A. beschrieben diese Methode näher. Sie ist sehr einfach auszuführen, bietet jedoch bezüglich des Waschens weniger Sicherheit als das Fällen einer flüssigen Emulsion mit Wasser und leistet auch in Bezug auf Regelmässigkeit nicht dasselbe, wie Emulsionen, welche durch Mischen von gelöstem Brom- und Silbersalz dargestellt wurde[7]).

Fabre[8]) badet eine dicke Schicht von Jodbrom-Collodion in einer 10procentigen Silberlösung, wäscht dreimal mit Wasser, dann mit essigsäurehaltigem Salzwasser, hierauf mit doppelt kohlensaurem Natron und schliesslich wieder mit Wasser. Diese Emulsion wird mit einer Tannin-Gallussäure-Lösung übergossen und wieder mit Wasser gewaschen.

Man kann auch Silbernitrat in Collodion lösen, dieses erstarren lassen und in wässeriger Bromkalium-Lösung baden; dieser Vorgang gleicht dann dem „umgekehrten Negativprocess" Obernetters (Theil II dieses Werkes, Heft 7, S. 199).

III. Andere Methoden der Darstellung der Collodion-Emulsion.

Andere als die soeben beschriebenen Methoden sind auf S. 218 und 233 angedeutet worden.

Der Vollständigkeit halber ist noch folgende Methode mitgetheilt, welche man „Collodion-Emulson ohne Waschung" betitelte: Papyroxyl wird abwechselnd in 1procentige Bromammonium- und 10procentige Silbernitrat-Lösung getaucht bis die Blätter in Folge des sich darauf ausscheiden-

2) Bull. Soc. franç. 1873. S. 312.

3) Phot. Mitth. 1875. Bd. 12, S. 198. Phot. Corresp. 1875. S. 201. Brit. Journ. Phot. Nr. 781, S. 196.

4) Bull. Soc. franç. 1874. S. 310; aus Brit. Journ.

5) Phot. Mitth. 1876. Bd. 13, S. 137. Phot. News. — Das in eine flache Schale gegossene und nach Verdunstung des Aethers erstarrte (nicht getrocknete!) Bromcadmium-Collodion soll sich nach Wortley in einem starken Silberbad (1:4) in einer halben Stunde silbern, sobald die Stücke ungefähr 3 mm dick sind. Das anhaftende Silberbad sucht er zuerst durch Abspülen mit Wasser, darauffolgendes 10 Minuten langes Baden in wässrigem Bromkalium (1:16) und nochmaliges Waschen zu entfernen; dieses Product trocknet er dann bei mässiger Wärme. Vor dem Gebrauch löste er sie in Alkohol-Aether und verwendete sie sofort oder setzte einige Tropfen einer gesättigten Lösung von Gummi arabicum in Glycerin oder ein anderes Präservativ zu.

6) Fabre (dessen Broschüre s. Literatur S. 217); auch Phot. Corresp. 1880. S. 216) verfährt folgender Weise: A. Collodion: 50 ccm Alkohol, 50 ccm Aether, 3,5 g Collodionwolle, 1 g Jodcadmium, 2 g Bromammonium und etwas Jodtinctur. B. Silberbad: 1 Th. Silbernitrat, 10 Th. Wasser und etwas Essigsäure. — Das Collodion wird in einer flachen Schale dem Verdunsten überlassen „bis der Finger nicht mehr anhaftet"; hierauf wird die doppelte Menge Silberbad aufgegossen, die Schicht zertheilt und mindestens 1 Stunde lang gesilbert. Man wäscht mit Wasser durch $^1/_4$ Stunde, badet $^1/_4$ Stunde mit Kochsalzlösung, um das freie Silbernitrat in Chlorsilber zu verwandeln und lässt durch 2 Stunden eine Lösung von doppelt kohlensaurem Natron wirken, worauf schliesslich wieder mit Wasser gewaschen wird. Hierauf lässt man das Präservativ durch 10 Minuten wirken. Das Präservativ ist eine Lösung von 1000 ccm Wasser, 30 g Tannin, 1 g Gallussäure, 5 Tropfen Carbolsäure und 100 ccm Alkohol. Dann wird wieder gewaschen, auf Fliesspapier getrocknet und in Aetheralkohol gelöst.

7) Wilde, Phot. Wochenbl. 1883. S. 65.

8) Fabre, La Photographie sur plaque sèche. 1880. Phot. Archiv. 1880. S. 190. Phot. Corresp. 1880.

den Bromsilbers das Gewicht verdoppelt haben. Diese mit Bromsilber incrustirten Papyroxylblätter sollen im Aether-Alkohol gelöst eine gute (homogene??) Emulsion geben [9]).

Ein anderer von Brit. Journal of Phot. gemachter Vorschlag [10]) besteht darin, kohlensaures Silberoxyd in Bromsalz-Collodion zu geben und eine genügende Menge Salpetersäure zuzusetzen.

IV. Waschen der Collodion-Emulsion.

Wenn in der Collodion-Emulsion durch Vermischen von Brommetallen mit Silbernitrat Bromsilber erzeugt wird, so entsteht als Nebenproduct das entsprechende Metallnitrat, welches durch Waschen ebenso wie ein Ueberschuss von löslichem Bromid oder Silbernitrat entfernt werden muss. Die löslichen Salze würden durch Auskrystallisiren Pünktchen in der Schicht erzeugen; übrigens ist in seltenen Fällen die Emulsion unmittelbar, wie sie präparirt ist, verwendbar, weil sie meistens zuviel Wasser enthält; deshalb wäscht und trocknet man sie.

Schon Bolton hatte kurz nach der Entdeckung des Bromsilbercollodion-Verfahrens der Nutzen des Waschens der Emulsion gekannt und besonders im Jahre 1874 hervorgehoben.

Allerdings kann man mit ungewaschenen Emulsionen auch brauchbare Resultate erhalten. Nach Carey Lea [11]) können sogar die ungewaschenen Emulsionen empfindlicher sein, als die gewaschenen (wenn etwas Silbernitrat vorherrschte) und es kommt vor, dass die ersteren auch haltbarer sind (wenn überschüssiges lösliches Bromsalz zugegen war!) d. h. nach längerem Aufbewahren klarer und kräftiger arbeiten, als wenn sie zuvor gewaschen sind. Diese Ansicht wurde mehrfach ausgesprochen [12]). Hierher gehört auch die spätere Angabe Bolton's, dass die mit Wasser gefällte Collodion-Emulsion mehr schleierig arbeite als jene, welche man nach der Präparation eintrocknen lässt und dann erst wäscht [13]). Auf dem ersteren Wege gelingt aber das Waschen unzweifelhaft vollständiger als auf dem letzteren. Die günstige, d. h. vor Selbstzersetzung bewahrende Wirkung der Nebenbestandtheile lässt sich wohl auf die etwaige saure Reaction derselben zurückführen, sowie auf den während des langen Aufbewahrens in der Emulsion bleibenden etwaigen Ueberschuss von löslichem Bromid oder Chlorid, welcher thatsächlich die Selbstzersetzung, d. i. Schleierbildung in Folge des langen Aufbewahrens, hindert.

Gegenwärtig hat man sich fast ausschliesslich für die gewaschenen Emulsionen entschieden.

Das Waschen der Collodion-Emulsion kann auf mehrfache Weise geschehen:

a) In den früheren Zeiten überzog man meistens die Glasplatten mit der ungewaschenen Emulsion, wusch sie nach dem Erstarren mit viel Wasser

9) Bull. Assoc. Belge Phot. 1879. S. 131.
10) Brit. Journ. 1872. S. 421.
11) Phot. Corresp. (1875). 15, S. 145; aus Brit. Journ.
12) Bull. Soc. franç. 1879. S. 119. Auch Newton, Phot. Mitth. 1878. 15, S. 274.
13) Rommeläre (Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 72; aus Bull. Assoc. Belge de Phot.).
14) So verfuhr Cooper (Phot. Archiv. 1871. S. 74), Wortley (ibid. 161), Plücker (Phot. Arehiv. 1873. S. 241) u. A.

und goss dann das Präservativ auf[15]). Diese alte Methode ist zeitraubend und hat den Uebelstand, dass ein (bei der Darstellung der Emulsion schwer vermeidlicher) grösserer Wassergehalt oft die Schicht beeinträchtigt, was bei den anderen Methoden nicht vorkommt. — Eigenthümlich verfährt Newton, welcher die Platte mit der ungewaschenen Emulsion überzieht und dann (ohne zuvor zu waschen) ein alkoholisches Präservativ[16]) aufträgt, und den Ueberschuss ablaufen lässt. Diese Methode gibt gute Resultate, ist aber nicht so einfach wie jene mit gewaschenen Emulsionen.

b) Die Collodion-Emulsion wird in eine flache Tasse oder Schale (Fig. 135) ausgegossen, an die Luft hingestellt bis das Collodion durch Verdunsten erstarrt, gallertartig wird und an den Fingern nicht mehr haftet. Dann wird diese Masse zerkleinert und Stunden lang mit erneuertem Wasser gewaschen. Die Entfernung der fremden Salze gelingt auf diese Weise nur schwer, da der Kern sehr langsam vom Wasser durchdrungen wird (Eder). Alle besonderen Eigenschaften, die man an derartigen Emulsionen gegenüber den mit Wasser gefällten findet, sind auf mangel haftes Auswaschen zurückzuführen. Die auf diese Weise gewaschene Collodion-Emulsion trocknet zu festen, an den Bruchflächen matt glänzenden hornartigen Körnchen oder Stücken ein, die mit dem flockigen Aussehen der gefällten Collodion-Emulsion nichts gemein haben; sie lösen sich in Alkohol-Aether viel langsamer auf.

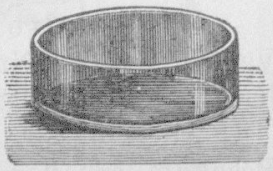

Fig. 135. Glasschale.

Es ist aber eine oftmals gemachte Erfahrung, dass dicke Schichten von erstarrtem, gelatinösem Collodion das Wasser nur äusserst langsam eindringen lassen und deshalb erst nach tagelangem Waschen mit Wasser der Aether und die löslichen Salze entfernt werden. Um das Eindringen des Wassers in das Innere der gelatinösen Collodion-Emulsion zu erleichtern, setzten Bolton[17]), dann Fox[18]) u. A. der ungewaschenen Collodion-Emulsion Glycerin zu, gossen sie dann in Tassen, zertheilten sie nach dem Stehen und behandelten dann mit Wasser. Dieser Kunstgriff erleichtert allerdings das Auswaschen und ist dann zu empfehlen, wenn Jemand durchaus die gelatinös eingetrocknete Emulsion waschen will und nicht den besseren Weg, nämlich Fällen der Collodion-Emulsion mit Wasser, einschlagen will.

c) Am vollständigsten gelingt das Auswaschen der Collodion-Emulsion durch Vermischen mit viel Wasser, welches das Bromsilber-Collodion in Form von Flocken ausscheidet („ausfällt"), während die löslichen Salze aufgelöst werden. Diese Methode des Waschens hat Carey Lea 1876 (wahrscheinlich zuerst) angegeben[19]) und Roche[20]) im selben Jahre, sowie später besonders Chardon genauer beschrieben. Der Verfasser wäscht Collodion-Emulsion immer in dieser Weise.

Man giesst die Emulsion in einem dünnen Strahl in die 8 bis 20fache Menge Wasser und rührt dabei mit einem Glasstabe kräftig um. Es bildet sch eine poröse, flockige Masse, welche sich in Klümpchen ballt und leicht

15) Phot. Mitth. 1871. 7, S. 128; aus Philad. Phot.
16) 90 g Alkohol, 0,75 g Tannin, 0,75 g Salicin, 0,31 g Gallussäure; die Lösung wird mit Caramel gelb gefärbt und filtrirt.
17) Brit. Journ. 1874. 21, S. 39.
18) Brit. Journ. 1874. 21, S. 188.
19) Die Reclamation von Lea's Priorität s. Brit. Journ. Phot. 1877. S. 280.
20) Brit. Journ. Phot. 1876. S. 7.

auf einem groben Leinwandfilter gesammelt werden kann, worauf man die Flüssigkeit herauspresst und in einer Schale mit reinem Wasser mehrmals wäscht und schliesslich auf Fliesspapier zum Trocknen ausbreitet.

Erwärmt man das Wasser zum Fällen auf auf 50 bis 60°, so bilden sich zartere Flocken, welche das Bromsilber trotzdem besser zurückhalten und das Waschen erfolgt rascher, aber der Verlust an Emulsion ist grösser; man hüte sich aber dann, die gefällte Emulsion zu stark zu pressen und nehme sich vor einer Entzündung der rasch entweichenden Aetherdämpfe in Acht.

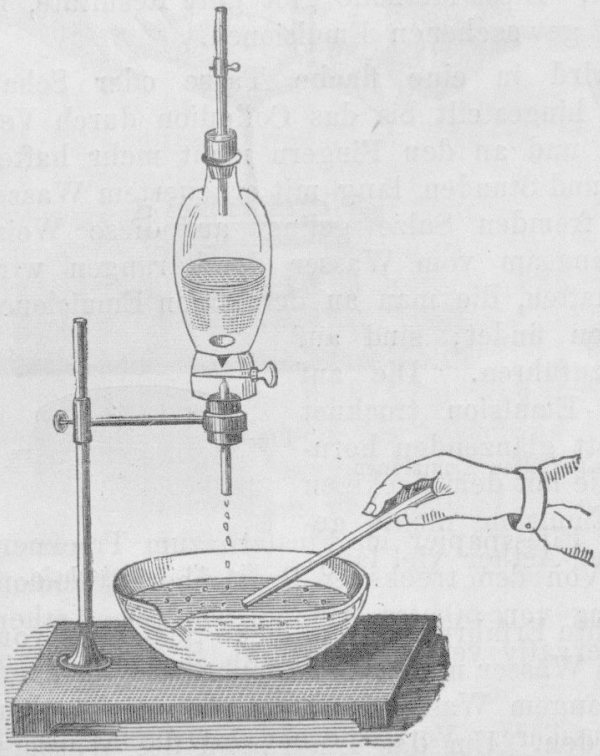

Fig. 136. Fällen von Collodion-Emulsion mit Wasser.

Sehr practisch ist nachstehend beschriebener kleiner Apparat. Ein Glastrichter von der in Fig. 136 abgebildeten Form ist oben und unten mit Glashähnen verschliessbar. Das obere Rohr ist sammt dem Kork beim Einfüllen des Bromsilber-Collodions zu entfernen. Befindet sich dasselbe im Trichter, so verschliesst man den oberen und öffnet den unteren Hahn, wonach nur einige Tropfen in das untergestellte Gefäss mit Wasser abfliessen. Hierauf wird der obere Hahn so weit geöffnet, dass das Bromsilber-Collodion in sehr dünnem Strahl ausläuft. Während dem rührt man im Wasser heftig um.

V. Trocknen und Wiederauflösen der gewaschenen Emulsion.

Man sammelt die in Wasser gefällte oder in anderer Weise gewaschene Emulsion meistens auf einem Leinentuch, welches man in einen Glastrichter legt..

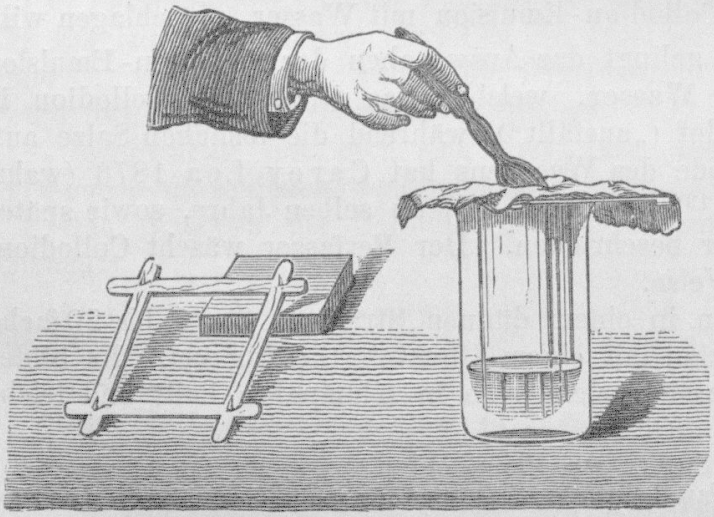

Fig. 137. Sammeln von Emulsion auf einem Tenakel.

Verfügt man über ein sogenanntes Tenakel, so kann dieses zum Sammeln der gefällten Emulsion dienen. Fig. 137 zeigt das aus vier Stäben zusammengesetzte Tenakel, welches in den Ecken vier Metallspitzen besitzt. Auf diese wird ein reines Leinentuch gelegt, die Metallspitzen durchgestochen und das Ganze über ein Glas- oder Porcellangefäss gelegt (Fig. 137). Man sammelt die Emulsion auf dem Tuch, lässt abtropfen, streicht mittelst eines Hornlöffels die Emulsion zu einem

Häufchen, fasst das Tuch zusammen (Fig. 138) und presst mit leichtem Druck das Wasser ab (Fig. 139).

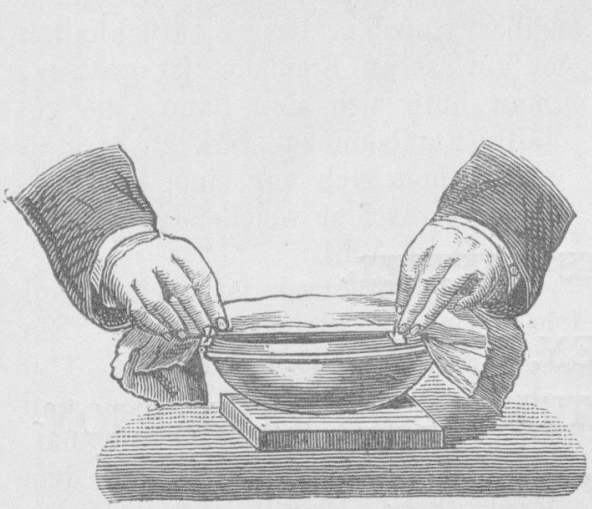

Fig. 138.

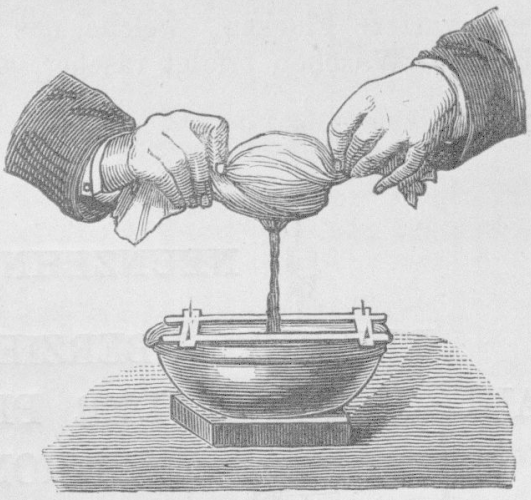

Fig. 139.

Abpressen von gefällten Emulsionen.

Die gefällte Emulsion wird auf Fliesspapier im Finstern zum Trocknen ausgebreitet (mehrere Tage lang). Von dem trockenen Bromsilber-Collodion werden 3,5 bis 6 g in einer Mischung von 50 ccm Alkohol, 50 ccm Aether gelöst und eventuell mit einem Präservativ versetzt[21]) [vergl. S. 239].

21) Z. B. 0,2 g Chinin oder Gallussäure. Verfasser bewahrt die Emulsion ohne Präservativ auf und badet die Platten in der Lösung des Präservatives.

NEUNZEHNTES CAPITEL.

REINIGEN, ÜBERZIEHEN, TROCKNEN UND AUFBEWAHREN DER PLATTEN BEIM COLLODION-EMULSIONS-PROZESS.

I. Reinigung und Vorpräparation der Glasplatten.

Werden die Glasplatten ohne Unterguss verwendet, so müssen sie zuvor mit Salpetersäure oder Kaliumbichromat mit Schwefelsäure gereinigt und mit Tripel und Alkohol polirt werden, wie in Theil I. dieses Werkes S. 528 und in Theil II (Heft 7) S. 143 genau beschrieben wurde.

Es soll noch hervorgehoben werden, dass das Abreiben des Glases mit einem in alkoholische Jodtinctur getauchten Leinwandballen dazu beiträgt, Fleckenbildung auf mangelhaft geputzten Gläsern zu vermeiden.

Viele Photographen überziehen die Glasplatten mit einer dünnen Albuminmischung, um das Anhaften der Collodionschicht bei den späteren Waschungen zu vermitteln; andere ziehen vor, nur die Ränder der Glasplatten mit Eiweiss oder besser Benzin-Kautschuklösung zu bestreichen, weil die gleichmässige Bedeckung der ganzen Fläche oft eine unerwünschte Einwirkung auf das photographische Verhalten der Bildschicht äussert (z. B. zerstört Kautschukunterguss nicht selten bedeutend die Empfindlichkeit gewisser Emulsionen.).

Zum Ueberziehen mit Eiweisslösung verfährt man am besten folgendermassen:

Die Gläser werden in starke Sodalösung über Nacht gelegt, um das Fett wegzunehmen. Sie werden dann mit Wasser gut abgespült und sofort — ohne sie zuvor trocknen zu lassen[1]) — mit der Eiweisslösung übergossen; den ersten Ueberguss lässt man abfliessen, um das Wasser zu verdrängen und giesst dann noch einmal ein frische Portion auf.

Der Albuminunterguss wird am besten durch Schlagen von 10 bis 30 Tropfen Eiweiss, 300 ccm Wasser und 1 Tropfen Ammoniak bereitet (Vergl. Theil II, Heft 7, S. 143 dieses Werkes).

Cooper[2]) empfiehlt einen Gelatineunterguss: 4 gr Gelatine wurden in 300 ccm heissem Wasser gelöst, 8 ccm einer Chromalaunlösung (1 : 50) zugesetzt und warm filtrirt. Man giesst die Gelatine auf die gereinigten

1) Einmal getrocknet nimmt das Glas die dünne Eiweisslösung nicht überall gleichmässig an (Eder).

2) Phot. Archiv. 1879, S. 25.

Platten und trocknet sie in einem Kasten oder in einem staubfreien Zimmer auf Saugpapier stehend.

Als Benzin-Kautschuklösung dient 1 Theil klein geschnittener nicht vulkanisirter Kautschuk, den man in 100 Theilen Benzin aufquellen lässt; schon nach einem Tag löst sich aus der aufquellenden Masse so viel, dass es für unseren Zweck genügt. Man bestreicht mittelst eines Pinsels die Ränder des Glases mit dieser Lösung (andere Bemerkungen über Benzin-Kautschuk s. Heft VII, Theil 2, S. 143 und 197 dieses Werkes).

Bedeckt die Emulsion die Platte nicht überall dort, wo der Kautschukrand sich befindet, so dringt dort der Entwickler durch und hebt die Schicht.

II. Ueberziehen der Platten mit Bromsilber-Collodion.

Die geputzten und vorpräparirten Platten (s. S. 249) werden mit der Collodion-Emulsion in derselben Weise übergossen, wie wir es beim nassen Collodion-Verfahren mit jodirtem Negativ-Collodion beschrieben haben (s. Heft VII, Bd. 2, S. 144 dieses Werkes).

Die Collodion-Emulsion muss vor dem Gebrauche tüchtig aufgeschüttelt werden, bis man den Bodensatz von Bromsilber wieder vertheilt hat. Hierauf wartet man einige Minuten, bis der Schaum und die Luftblasen verschwunden sind.

Fig. 140. Emulsions-Giessflasche.

Eine Emulsion, welche schon einmal filtrirt war, braucht nicht jedesmal vor dem Gebrauche filtrirt zu werden, wenn nur kurze Zeit (wenige Tage) nach der letzten Filtration verstrichen waren. Ist die Emulsion sehr lange ruhig gestanden, so ballt sich das Bromsilber mitunter so fest zusammen, dass es sich beim Schütteln nicht genügend vertheilt; es würde dann weisse Punkte in den Bildern geben und muss dann neuerdings filtrirt werden.

Das Filtriren geschieht über Baumwolle oder über Schafwolle, welche letztere rascheres Filtriren als erstere erlaubt.

Man drückt ein Woll-Bäuschchen lose in den Hals eines Glastrichters, hält es mittelst eines Glasstabes fest, während man die erste Portion Emulsion aufgiesst; die Collodion-Emulsion fliesst ziemlich rasch und genügend filtrirt in die untergestellte Flasche.

Man kann sich auch einer Collodion-Giessflasche bedienen, wie selbe im II. Theil S. 129 und 145 beschrieben wurden, bei welchen die Flüssigkeit in dieselbe Flasche zurückfiltrirt wird.

In Berlin werden Filtrir- und Ausgiess-Flaschen aus Topasglas speciell für Emulsionen in den Handel gebracht (Fig. 140).

Zum Gebrauch nimmt man den Cylinder *c b* aus der Flasche, verbindet die Oeffnung *b* mit Musselin und bringt ihn wieder in die Flasche zurück. Die Emulsion wird bei *a* in die Flasche gegossen, filtrirt durch *b* in den Cylinder und wird bei *c* ausgegossen. Durch diese Filtration werden jedwede Luftblasen vermieden.

Um Platten mit Emulsion so zu überziehen benutzt man Plattenhalter (s. Th. I dieses Werkes Heft 5, S. 534) oder folgende einfache Vorrichtung Wilde's[3]). *AAAA* (Fig. 141) ist eine Glasplatte; die schraffirten Streifen sind mit Gelatine und doppelt chromsaurem Kali aufgekittete Glasstreifen.

3) Phot. Mitth. 1880. Bd. 16, S. 247.

Auf diese Platte legt man die zu präparirende Platte. Auch beim Entwickeln leistet diese Vorrichtung gute Dienste.

Man lässt die Emulsion einmal oder, um dickere Schichten zu erzielen, zweimal herumfliessen und giesst sie dann am besten in eine zweite Flasche ab, damit nicht Staub etc. in die Giessflasche kommt. Das abgegossene Bromsilber-Collodion wird nach Filtration durch reine Baumwolle wieder verwendet.

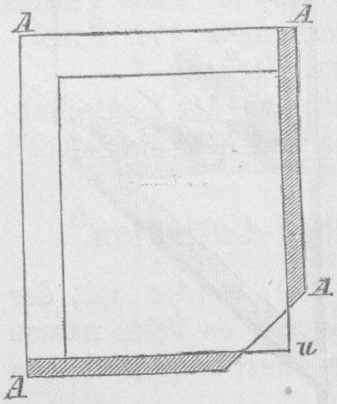

Fig. 141. Vorrichtung zum Ueberziehen von Platten mit Emulsion.

Collodion-Emulsion, welche mehrmals von Glasplatten abgegossen wurde, verliert Alkohol und namentlich Aether. Wird es dann zu dickflüssig, so verdünnt man es vorsichtig mit einem Gemisch von 2 Th. Aether und 1 Th. Alkohol.

Sind die Emulsionsschichten in der Durchsicht sehr transparent, so muss man die Rückseite mit brauner oder schwarzer Farbe und Gummi überziehen, um das Entstehen von Lichthöfen zu hindern (s. Heft 6 dieses Werkes Theil II, S. 58). Vor dem Entwickeln wird die Farbe mit einem feuchten Schwamm entfernt.

III. Verbrauch an Bromsilber-Collodion.

Der Verbrauch von Bromsilber-Collodion schwankt, je nach der Concentration der Emulsion oder richtiger deren Gehalt an Bromsilber. Man kann annehmen, dass je 100 qcm Plattenfläche 2 ccm Emulsion brauchen, d. i. eine Cabinetplatte ungefähr 5 ccm.

IV. Das Trocknen der mit Bromsilber-Collodion überzogenen Platten.

a) Emulsionen, welche gewaschen sind und nachher keines weiteren Zusatzes eines Präservatives benöthigen, trägt man auf die Platten auf und trocknet sie ohne weiteres.

b) Gewaschene Emulsionen, welche nach dem Ueberziehen von Glasplatten noch in einer Präservativ-Lösung gebadet werden sollen, lässt man auf den Platten nur erstarren, aber nicht völlig eintrocknen und überzieht sie dann in der oben erwähnten Weise mit dem Präservativ (s. S. 230).

Gewöhnlich lässt man die Collodion-Emulsionsplatten in aufrechter Stellung trocknen, es sammelt sich dann das eventuell angewendete Präservativ an dem unteren Rande und die Schicht ist gleichmässig damit bedeckt. Bei horizontaler Lage der Platten während des Trocknens trocknen wässerige Lösungen leicht in Form von Adern ein oder sie ziehen sich hier und da in Tropfen zusammen und bilden nach dem Trocknen Flecken.

Das Trocknen erfolgt am besten freiwillig, durch Stehen der Platten in einer verlässlichen finstern Dunkelkammer.

Man stellt die Platten vertical auf einen Ständer, wie ihn Fig. 142 zeigt.

Der Rahmen A, welcher die Platten $b\,b$ mittelst der Stäbe $a\,a$ trägt, gestattet den Zutritt der Luft auch von unten.

Für Herstellung von Platten im Grossen eignen sich Wandstellagen, wie sie auch die Lichtdrucker gebrauchen.

Der Holzrahmen *A A* (Fig. 143) trägt die Stäbe *b b*, auf welchen die bei *a a* durch eingeschnittene Holzleisten oder sorgfältig asphaltirte Blechstreifen festgehaltenen Platten aufruhen. Da die Luft überall Zutritt hat, so trocknet die Schicht sehr gleichmässig und rasch.

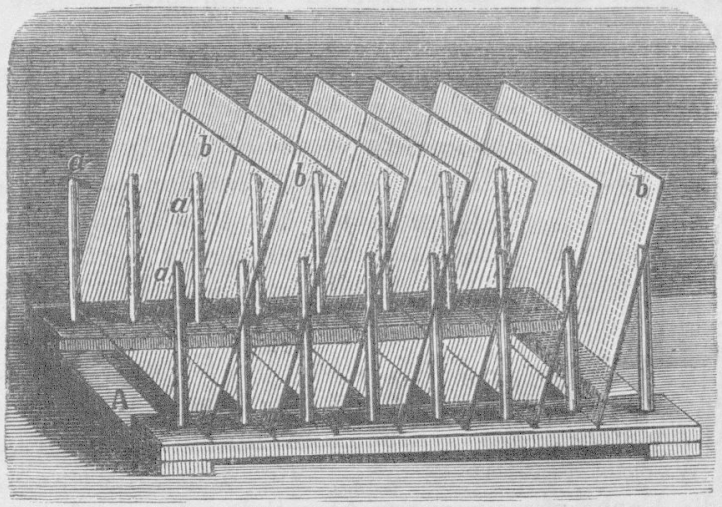

Fig. 142.

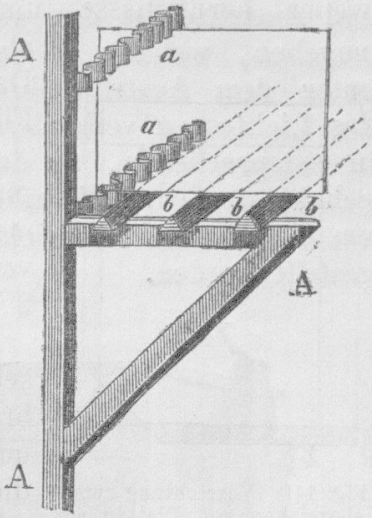

Fig. 143.

Plattenständer.

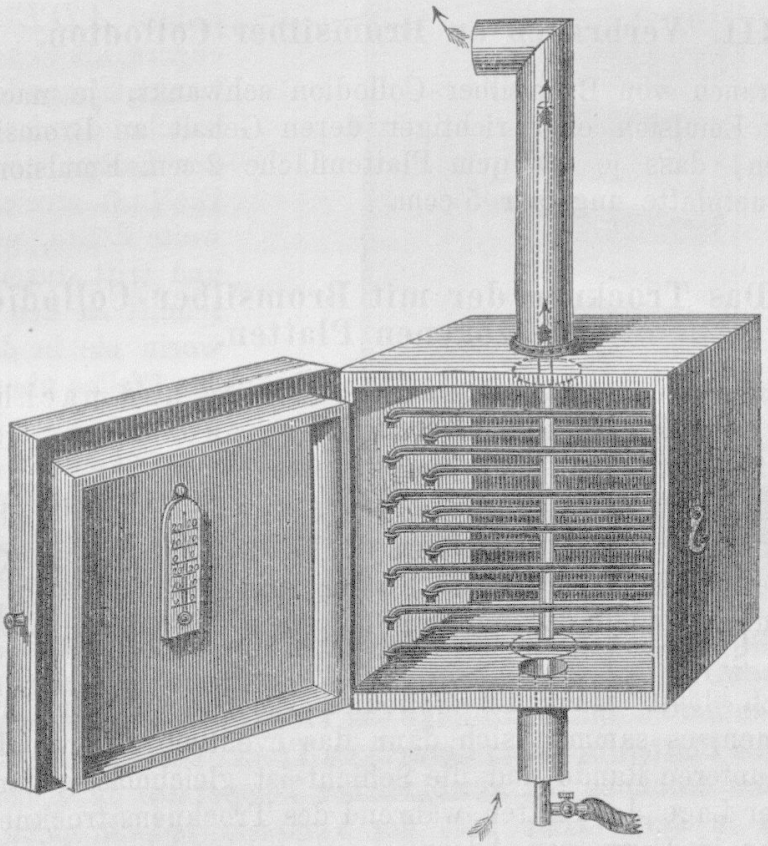

Fig. 144. Trockenkasten.

Man hat auch empfohlen, die mit der Emulsion und durch Baden in einer wässerigen Präservativ-Lösung präparirten Platten in der Wärme (bei ungefähr 28 bis 35 ° C.) zu trocknen; namentlich nach der Benutzung von zucker- und gummihaltigen Präservativen.

Fig. 144 zeigt den England'schen Trockenkasten aus Holz. Derselbe ist aus Holz construirt, 30 cm tief, ferner 60 cm hoch und breit und mit

einer Holzthüre versehen, welche durch eine Leiste lichtdicht schliesst. Durch den Kasten geht ein eisernes Rohr von $2^1/_2$ cm Durchmesser, in welches ein Gasbrenner einmündet. Die Flamme darf nur sehr klein sein; die Temperatur wird durch ein Thermometer controlirt. Beim Eintritte und Austritte ist das eiserne Rohr von einem ungefähr 8 cm weiten Rohr umgeben, welches in den Kasten einmündet; über der Eintrittsstelle und unter dem Austrittsrohre ist eine Scheibe angebracht, um den Eintritt des Lichtes zu verhindern. Die Platten werden auf Drähte gelegt, welche in entsprechende, an den Wänden des Kastens angebrachte Schlingen eingehakt werden. Die mässig warme Luft circulirt demnach vollkommen frei um die Platten. Vorsichtshalber soll der Kasten in der Dunkelkammer aufgestellt werden.

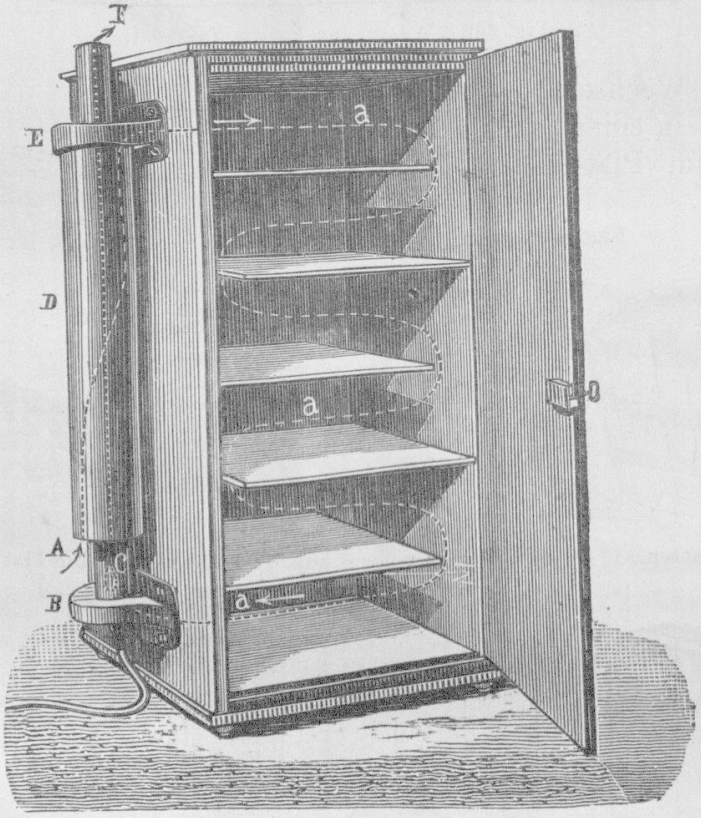

Fig. 145. Trockenkasten.

Eine practische Form eines Trockenkastens mit erwärmter Luft zeigt Fig. 145. Eine Gas- oder Weingeist-Lampe *C* genügt zum Hervorbringen eines Luftzuges in der Richtung des Pfeiles. Eine weite Röhre *ADE* umgibt die engere als Schornstein der Lampe dienende Röhre *CF*, welche durch die Flamme der Lampe erwärmt wird. Die Luft streicht durch die weite Röhre, wird erwärmt und tritt durch einen Ausschnitt in den Holzkasten, worin sie in der Richtung des Pfeiles über die Bretter hinwegzieht. Unten angelangt gelangt die Luft durch einen Ausschnitt in den Blech-Ansatz *B*, von da unmittelbar zur Flamme *C* und entweicht mit den Verbrennungsgasen durch den Schornstein *F*. So wird mit Hülfe der Flamme der Luftzug bewirkt und der Zutritt von Verbrennungsgasen (welche immer Wasserdampf enthalten und demzufolge das Trocknen verlangsamen) vermieden. Es ist besser die Platten in einem derartigen Trockenkasten aufrecht zu stellen.

Die Platten trocknen bei gewöhnlicher Temperatur in 1 bis 3 Stunden. Das Trocknen in der Wärme hält der Verfasser jedoch nicht für zweckmässig, weil in der Wärme nicht selten die Collodionschicht vom Glase abspringt.

c) Ungewaschene Emulsionen werden nach dem Aufgiessen auf die Platten und dem Erstarren (nicht nach völligem Trocknen!) mit Wasser gewaschen. Man wäscht so lange (entweder in Tassen oder unter dem Wasserhahn) bis das Wasser nicht mehr in ölartigen Streifen, sondern gleichmässig fliesst und dann wird mit dem Präservativ überzogen; entweder durch zweimaliges Aufgiessen (s. S. 238) oder Baden in Cuvetten oder Tassen.

Ist eine grössere Anzahl Platten zu waschen, so bieten Tassen oder Cuvetten zu wenig Raum. Es erweisen sich dann Zinkblechkästen mit Stäbchen, in welchen die Platten senkrecht neben einander stehen, als sehr zweckmässig; man badet die Platten einige Minuten und spült sie dann mit Wasser ab.

Fig. 146 zeigt einen Waschtrog mit Querstäben (*AB*), auf denen die Platten ruhen.

A Querleisten von Blech, um die Platte mit der Rückseite daran zu lehnen. *B* kleine Leisten am Boden von $^1/_2$'' Höhe. *C* der übergreifende Deckel. *D* Hahn zum Ablassen und Wechseln des Wassers.

Die Querleisten werden in einer solchen Höhe im Kasten befestigt, dass sie für Platten von drei verschiedenen Formaten passen.

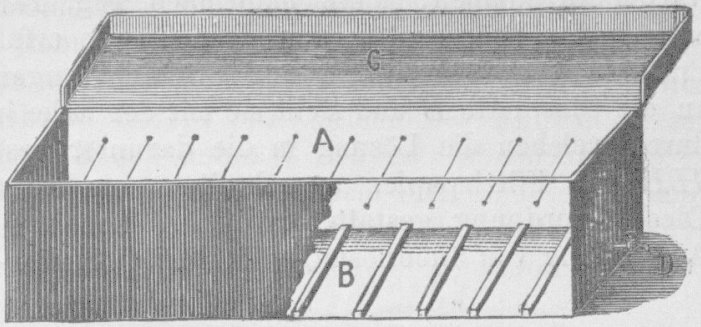

Fig. 146. Wässerungskasten für Platten.

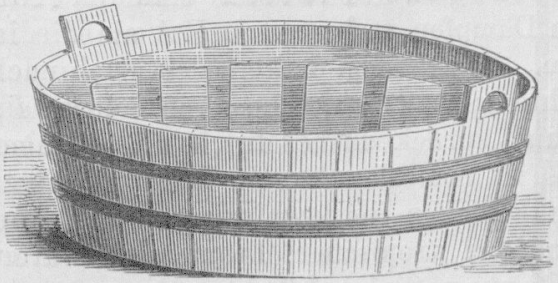

Fig. 147. Waschen der Platten.

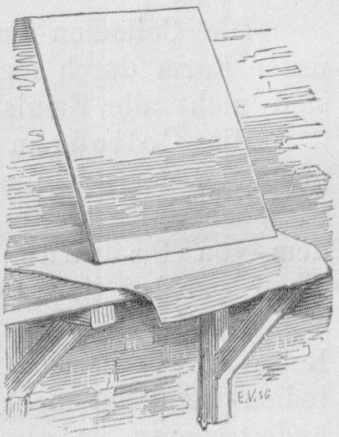

Fig. 148. Abtropfen der Platte.

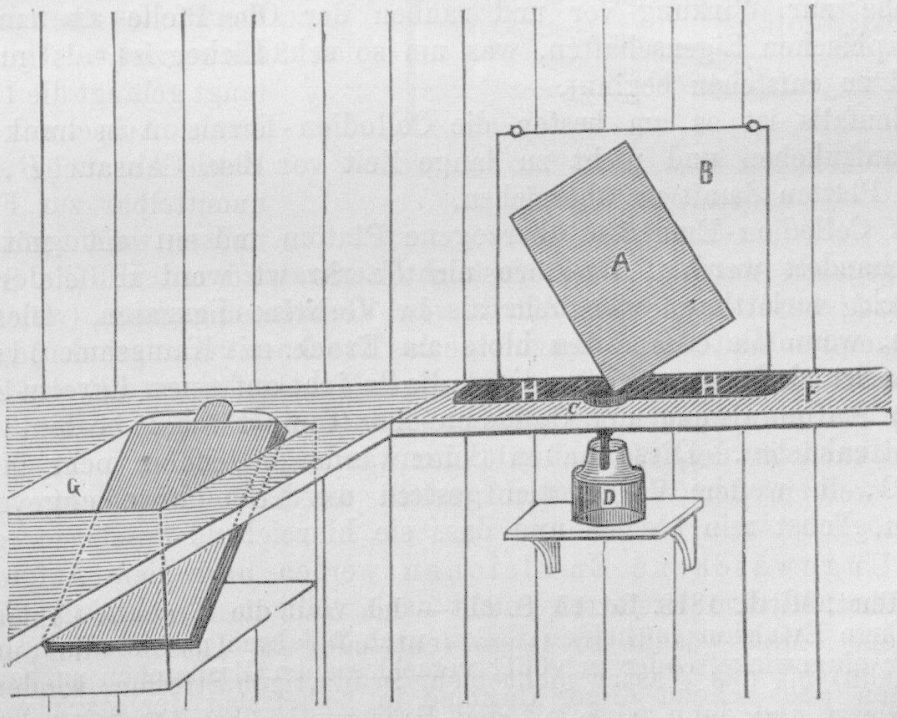

Fig. 149. Abtropfen der Platten.

Eine einfache Vorrichtung zeigt Fig. 148 und 149. Die Platten werden in einen Trog mit Wasser gestellt und nach dem Auftragen des Präservativs auf Fliesspapier an die Wand zum Trocknen gestellt.

Um das Abtropfen des Präservativs bequem und ohne Zeitverlust abwarten zu können, kann man nach Fig. 149 vorgehen. Die Cuvette *G* enthält das Präservativ; denselben Zweck erfüllt eine Tasse. Nachdem das Präservativ gleichmässig von der Schicht angenommen, lehnt man die Platte an die Glasplatte *B* und stellt sie mit der Ecke in den Guttapercha-Trichter *C*, durch welchen die Lösung in die darunter gestellte Flasche *D* tropft. Bei *HH* ist Filtrirpapier ausgebreitet, um verspritzte Lösung aufzusaugen. Diese Anordnung gestattet reinliches Arbeiten und ist auch besonders bei Anwendung von Silberlösungen im Bad-Collodion-Trockenprocess zu empfehlen.

V. Ueber das Aufbewahren von Collodion-Emulsion und fertigen Platten.

Die Collodion-Emulsion hält sich in flüssigem Zustande als auch in fester Form durch mehrere Monate, ja sogar durch mehrere Jahre. Jedoch sind nicht alle Emulsionen in gleichem Grade haltbar (s. S. 217 und 237).

Mit Collodion-Emulsion überzogene Platten sind im Allgemeinen der schädlichen Wirkung von Dämpfen mehr ausgesetzt als die in Flaschen aufbewahrte trockene Emulsion. Die Platten halten sich auch nach dem von Davanne erstatteten Berichte nicht gleichmässig, sondern ein Theil war bei einer Reise nach China und zurück unversehrt, ein Theil aber schlecht (je nach der Verpackung). Es ist bemerkenswerth, dass bei dieser Reise die in hermetisch verschlossenen Flaschen aufbewahrte trockene Collodion-Emulsion nach der Seereise und bei tropischer Temperatur unverändert waren, nicht aber die in Carton-Schachteln verpackte[4]).

Besonders rasch gehen Platten zu Grunde, welche mit silbernitrathaltiger Emulsion überzogen sind. Staub und Dämpfe finden eine grosse Oberfläche zur Wirkung vor und rauben der Oberfläche am meisten die photographischen Eigenschaften, was um so schädlicher ist, als gerade dort das Bild zu entstehen beginnt.

Jedenfalls ist es am besten die Collodion-Emulsion in trockenem Zustande aufzuheben und nicht zu lange Zeit vor dem Gebrauche aufzulösen und die Platten damit zu überziehen.

Mit Collodion-Emulsion überzogene Platten müssen mit grösster Vorsicht behandelt werden, dass sie nicht zerkratzt werden; die Schicht ist sehr leicht verletzbar, viel mehr als bei Gelatine-Emulsion. Dies gilt namentlich, wenn die Glasplatten bloss am Rande mit Kautschuk oder Eiweiss vorpräparirt sind; etwas fester liegt die Schicht auf einem Eiweiss-Unterguss.

Zur Aufbewahrung der Collodion-Emulsions-Platten bedient man sich der Plattenkästen. Diese haben Seitenwände mit Rillen oder Nuthen *ff* Fig. 150, in welche die Platten gestellt werden[5]) Man sorge, dass die Rillen möglichst rein bleiben und dass sie hinreichend Spielraum gewähren.

4) Phot. Mitth. 1878. Bd. 15, S. 25. — Ich fand die in einem kühlen Schrank aufbewahrte Emulsion in beiden Fällen nach 2 Jahren unverändert; ob sie nun in Papier eingewickelt oder in völlig verschlossenen Glasflaschen aufbewahrt war. Bei Reisen aber scheint dieser Umstand in Anbetracht der stark wechselnden atmosphärischen Einflüsse in Betracht zu kommen (Eder).

5) Nach Vogel's Lehrbuch der Phot. 3. Aufl. 1878. S. 313.

Oft genug findet man Plattenkästen im Handel, die zwar breit und hoch genug sind, aber so enge Rillen haben, dass dicke Platten nur mit Mühe einzuschieben sind und dabei zerbrechen. Ein Uebelstand ist, dass fertige unlackirte Collodionplatten und Trockenplatten beim Einsetzen der Platten in die Rillen sich leicht abscheuern. Besser sind metallene Plattenkästen mit spitzwinkligen Rillen; diese haben den Uebelstand nicht (siehe *Z* Fig. 150). Selbstverständlich müssen die präparirten Seiten nach der Richtung *a* zu liegen kommen.

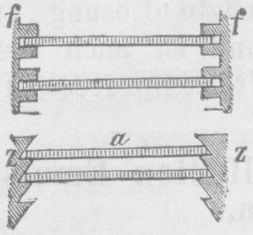

Fig. 150. Plattenkästen.

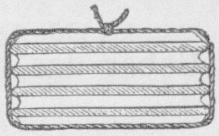

Fig. 151. Verpackung von Trockenplatten.

Weniger sicher werden die Platten mittelst Papierstreifen, welche man zwischen die Ränder klemmt, eingepackt. Fig. 151 zeigt, wie die Ränder der Glasplatten mit dickem Papier auseinander gehalten werden und wie man schliesslich je 10 bis 12 Platten mittelst einer Schnur in Päckchen packt; man kann sie auch in starkes braunes oder schwarzes Papier einschlagen. Dieser Verpackungsmethode, welche für Gelatineplatten (s. nächstes Heft) sehr practisch ist, eignet sich wenig für Collodionplatten, weil die Ränder bei letzteren durch Papier leicht aufgerieben werden. In diesem Falle bestreiche man die losgeriebenen Stellen oder die ganzen Ränder vor dem Entwickeln mit Negativlack oder Kautschuk-Lösung.

ZWANZIGSTES CAPITEL.

PRACTISCHE VORSCHRIFTEN ZUR HERSTELLUNG VON BROMSILBER-COLLODION.

Es wurden unzählige Vorschriften zur Darstellung von Collodion-Emulsionen gegeben, deren Principien schon oben (s. S. 218, 232 und 245) angegeben wurden. Man giebt gegenwärtig bei Collodion-Emulsion weniger auf Erreichung einer grossen Empfindlichkeit, weil die bis jetzt bekannten Mittel dies nur auf Kosten der Sicherheit und Reinheit zu erreichen ist. Keine einzige der bekannten Methoden vermag an Empfindlichkeit neben dem Gelatineprozess Stich zu halten.

Als bewährte Processe, welche bei einiger Uebung leicht gelingen, sollen hier die nachfolgenden beschrieben werden.

I. Collodion-Emulsion des Verfassers.

Der Verfasser erzielte mit nachfolgender Emulsion gute Resultate. Sie wird mit überschüssigem löslichen Bromid dargestellt und arbeitet rein und klar; die Empfindlichkeit ist ungefähr $^1/_3$ oder $^1/_2$ von nassen Collodion-Platten. Wenn auch andere Emulsion mit Silbernitrat-Ueberschuss unter Umständen etwas grössere Empfindlichkeit gibt, so ist jedoch keine sicherer.

Des Verfassers Emulsion ist nur mit einem Präservativ verwendbar.

Man löst 7 g einfach Ammoniumcadmium-Bromid (s. S. 222) in 40 ccm Alkohol und setzt 80 ccm 4procentiges Rohcollodion und 60 ccm Aether zu; unmittelbar vor dem Zusammenmischen mit der Silberlösung fügt man 8 Tropfen ($^1/_2$ ccm) Königswasser (Darstellung s. S. 232) zu.

Andererseits löst man 11 g Silbernitrat in 15 ccm Wasser, fügt 60 ccm mässig erwärmten Alkohol zu und hierauf 80 ccm 4procentiges Rohcollodion und 80 ccm Aether.

Hierauf giesst man bei gelbem Lichte allmählig das Bromsalz-Collodion in das Silber-Collodion, indem man nach jedem Zusatz heftig schüttelt.

Im Winter ist es gut beide Lösungen zuvor an einem warmen Ort gelinde zu erwärmen (z. B. auf 20 bis 25 ° C.).

Nach beendigtem Mischen lässt man 24 Stunden stehen, schüttelt dann wieder auf und giesst die erhaltene feine (in dünner Schicht in der Durchsicht rothgelb gefärbte) Emulsion in dünnem Strahl unter Umrühren in 2 bis 3 Liter Wasser. Schliesslich sammelt man die Emulsion auf Leinwand, spült sie mit destillirtem Wasser ab, trocknet sie (s. S. 248) und löst 6 bis 7 g davon in 50 ccm Alkohol und 50 ccm Aether.

Die über Wolle filtrirte Emulsion wird auf die Glasplatten aufgetragen, welche mit Albumin überzogen oder mit Kautschuk gerändert sind (s. S. 249).

Sobald die Schicht erstarrt ist, taucht man in eine filtrirte Tanninlösung (1 : 30) (vergl. S. 238) und trocknet (vergl. S. 252). Das Thee- (s. S. 240) oder Gummigallus-Präservativ (s. S. 238) gibt weichere Bilder als Tannin.

Als Entwickler dient der starke kohlensaure Ammoniak-Entwickler S. 268, oder der Soda-Entwickler S. 267, oder auch der Eisenoxalat-Entwickler. Der Verfasser bedient sich gewöhnlich des Soda-Entwicklers.

Fixirt wird mit Fixirnatron, verstärkt mit Pyro und Silbernitrat (s. S. 270).

II. Chardon's Collodion-Emulsion.

Mit dem nachstehenden Process hat A. Chardon den von der Pariser photographischen Gesellschaft 1876 ausgeschriebenen Preis[1]) gewonnen; er ist in Chardon's Broschüre „Photographie par émulsion sèche au bromure d'argent pur. 1877" beschrieben.

Chardon lässt Bromsilber bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat reifen, setzt dann Chlorcobalt zu, um den Silbernitrat-Ueberschuss zu entfernen und fällt dann mit Wasser.

Man löst 200 ccm Alokohol von 40°, 6 g Bromzink[2]), 6 g Collodionwolle[3]) und 400 ccm Aether von 62°. Von diesem geklärten Collodion misst man 100 ccm ab und trägt unter heftigem Schütteln in kleinen Portionen folgende Silberlösung ein: 3,15 g gepulvertes Silbernitrat werden in einem Kölbchen mit einigen Tropfen Wasser übergossen, in der Wärme gelöst und 25 ccm Alkohol zugesetzt[4]). Das Kölbchen wird mit 10 ccm warmem Alkohol ausgespült und dies ebenfalls in das bromirte Collodion gegossen. Es bildet sich eine feine, sahnige, in der Durchsicht orangerothe Emulsion.

In der Emulsion bleibt nach dem völligen Mischen ein kleiner Ueberschuss von Silbernitrat, welcher nach Chardon für den Reifungsprocess nothwendig ist[5]).

Die gemischte Emulsion lässt man 36 Stunden lang unter öfterem Schütteln stehen („reifen").

Hierauf wird der Ueberschuss von Silbernitrat weggenommen durch das chlorirte Collodion, d. i. 80 ccm Alkohol, worin 10 g krystallisirtes Chlorcobalt aufgelöst und 2 g Collodionwolle und 120 ccm Aether zugesetzt wurden. Hat man den schwachen Silberüberschuss nachgewiesen, so werden 3 ccm des chlorirten Collodions zugesetzt, geschüttelt und 10 Stunden stehen gelassen, worauf man sich in derselben Weise, wie oben angegeben wurde, überzeugt, ob der Silberüberschuss entfernt und ein leichter Chloridüberschuss vorhanden ist[6]).

1) Phot. Corresp. 1876. S. 36; 1877. S. 212.

2) Statt 6 g Bromzink kann auch 2,5 g Bromammonium und 3,5 g Bromcadmium genommen werden (Chardon).

3) Chardon mischt kurzfaserige, mürbe und langfaserige, zähe Collodionwolle.

4) Sollte der Alkohol Silbernitrat pulverig ausscheiden, so erwärmt man mehr oder setzt einige Tropfen Wasser zu.

5) Um sich zu überzeugen, ob Silbernitrat vorhanden ist, wendet man die S. 220 beschriebenen Methoden an.

6) Das Chlorcobalt soll bloss den Silberüberschuss entfernen; das entstehende Chlorsilber ist an Quantität so gering, dass es keinen Einfluss auf die Entstehung des photographischen Bildes übt. Das Chlorcobalt selbst übt keinerlei nachtheilige Wirkung.

Die Emulsion wird dann mit Wasser gefällt, um alle löslichen Salze zu entfernen (s. S. 246).

Die gefällte Collodionemulsion wird auf Fliesspapier ausgebreitet und getrocknet (s. S. 248).

Wenn man Platten präpariren will, löst man 0,2 g Chinin[7]) in 50 ccm Alkohol, setzt 50 ccm Aether und $3^1/_2$ bis 4 g trockene Emulson zu. Nach einigen Stunden (wenn die Emulsion aufgelöst ist) filtrirt man durch Baumwolle.

Die Platten werden mit Kautschuklösung (5 Kautschuk auf 100 Benzin) umrandet. Nach dem Trocknen giesst man die Emulsion auf und lässt trocknen.

Die Expositionszeit ist die Hälfte von Taupenot-Platten, also noch immer wesentlich länger (ungefähr doppelt so lang) als bei „nassen Collodionplatten". Bei Landschaften beträgt dies 2 bis 6 Minuten.

Die Entwickelung geschieht in folgender Weise:

Lösung Nr. I. 20 g festes, glasiges kohlensaures Ammoniak,
0,4 g Bromkalium,
1 l Wasser.

„ „ II. 10 g Pyrogallol,
100 ccm Alkohol.

„ „ III. 10 g Bromkalium,
100 ccm Wasser.

„ „ IV. Gesättigte Lösung von Kaliumcarbonat.

„ „ V. 100 g Stärkezucker,
450 ccm Wasser,
50 ccm Alkohol.

Man spült die Platte mit Alkohol ab, wäscht mit Wasser bis die Schicht nicht mehr fettig erscheint. Dann legt man die Platte in eine Schale und übergiesst sie mit einer Mischung von 100 ccm Nr. I. und bis 3 ccm. Nr. II. Das Bild kommt rasch und klar heraus. Man setzt dann zur Verstärkung 10 bis 20 ccm Nr. IV. 5 bis 10 ccm Nr. II. und etwas Nr. III. zu. Nr. III. ist bei geringer Exposition ganz wegzulassen, bei zu langer bis auf 5 ccm zu vermehren.

Fixirt wird mit Fixirnatron, verstärkt wie bei anderen Emulsionen.

III. Warnerke's Collodion-Emulsion.

Warnerke's Process wurde im Jahre 1878 von Association Belge de Photographie mit dem Preise gekrönt. Hierbei wird Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat dargestellt, dann Königswasser zugesetzt und gefällt. Die Emulsion wird ohne Präservativ verwendet.

Da es bei dem Emulsionsverfahren sehr wichtig ist, dass das Pyroxylin sich vollständig in dem Akohol und Aether löst, so mache man zuvor einen Versuch, indem man in einem Reagensglase eine kleine Portion Collodionwolle in Alkohol und Aether auflöst; löst sie sich vollständig, ohne einen Rückstand zu lassen, so ist sie zur Emulsion brauchbar.

Bereitung der Emulsion.

Alkohol 125 ccm
Aether 125 „ } . . . . . 250 ccm[8])

7) Ursprünglich nahm Chardon ebensoviel Cinchonin, zog aber später Chinin vor.

8) Die Commission der belgischen phot. Gesellschaft hält ein flüssigeres Collodion für besser und schlägt vor, 240 ccm Alkohol und eben so viel Aether zu nehmen.

Pyroxylin	11 g
Krystallisirtes salpetersaures Silber	21 g
Bromzink	11—12 g
Königswasser	5 ccm.

Man thut das Pyroxylin in ein Gefäss von geeigneter Grösse und giesst nach und nach den Alkohol und Aether hinein. In der Regel, wenn die Baumwolle langfaserig ist, thut man besser, den Alkohol zuerst zu nehmen; ist sie kurzfaserig, nimmt man den Aether zuerst. Hat man nun durch Schütteln die Collodionwolle vollständig gelöst, ohne dass ein Rückstand bleibt, löst man die 21 g Höllenstein in einer so möglichst geringen Menge destillirten Wassers, wobei man die Auflösung durch Anwendung von Wärme erleichtert; dann setzt man fünf bis sechs Tropfen reiner Salpetersäure zu und giesst dann diese Silberlösung in ganz kleinen Portionen in das Collodium, indem man nach jedem Zusatz die Flasche stark umschüttelt. Dieses, sowie die folgenden Operationen müssen im Dunkeln ausgeführt werden. Es kommt zuweilen vor, dass der Höllenstein, wenn er in's Collodion kommt, sich in Krystallen niederschlägt, aber das schadet nichts.

Das Bromzink, welches vorher in einer kleinen Quantität Alkohol aufgelöst ist, wird nun auf dieselbe Weise dem Collodion zugesetzt, wie das Silber, das heisst, in sehr kleinen Portionen, was hierbei sehr wichtig ist, und indem man nach jedem Zusatze die Flasche kräftig umschüttelt. Nach und nach entfärbt sich das Collodion durch Bildung von Bromsilber, und wenn das ganze Bromzink zugesetzt ist, so erhält man eine Emulsion, welche im Aussehen und in der Consistenz an Sahne erinnert, weisslich im auffallenden Lichte und orange im durchscheinenden Lichte. Nach Ansicht des Mr. Warnerke kann das Bromzink lieber sauer als neutral sein, und soll einen Ueberschuss von Bromwasserstoffsäure enthalten. Zu diesem Zweck bereitet er sich dasselbe in folgender Weise zu: Er löst Zinkoxyd in Bromwasserstoff-Säure; das Bromzink krystallisirt. Man löst es in seinem eignen Gewicht Alkohol auf.

Dieses Haloïdsalz zerfliesst sehr leicht an der Luft und dann ist es auch oft unrein, indem es Zinkoxyd enthält, man bewahrt es am besten in einer alkoholischen Lösung auf; da das Zinkoxyd in Alkohol nicht löslich ist, so kann man es durch Filtration entfernen. Um das richtige Verhältniss zwischen Bromzink und Höllenstein zu finden, macht man einen Versuch, der dann für alle späteren Fälle massgebend ist. Man muss jedoch darauf achten, dass ein kleiner Theil des Höllensteins unzersetzt bleibt und sich nicht in Bromsilber verwandelt. Das beste Verhältniss ist nach Warnerke das, dass von 17 Theilen Höllenstein 14 in Bromsilber übergehen und 3 Theile unzersetzt bleiben.

Dieser Versuch wäre vielleicht in folgender Weise zu machen: Man bringt eine alkoholische Lösung von Bromzink von genau bestimmter Stärke in eine Bürette und lässt sie dann tropfenweise in eine Lösung von beispielsweise 1 g Höllenstein fallen, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Nehmen wir nun an, dass, um 1 g Höllenstein zu zersetzen, 12 ccm alkoholischer Bromzinklösung erforderlich wären, so würde, da nur $^{14}/_{17}$ des Höllensteins zersetzt werden sollen, die Rechnung lauten, $17 : 14 = 1 : x.$; dann würde $x = 0{,}8235$ sein, und dies wäre die Menge des zu zersetzenden Höllensteins. Dies würde sich zu der Quantität der erforderlichen Bromzinklösung verhalten wie $1 : 1{,}2 = 0{,}08235$ g Silber : 0,988 ccm Bromzinklösung. Das wäre also für jedes Gramm Höllenstein 0,988 ccm Brom-

zinklösung. (Die hier herausgerechneten Zahlen können natürlich nicht ohne Weiteres practisch verwendet werden, da es auf die Stärke der Bromzinklösung ankommt, welche hier gar nicht angegeben ist.)

Untersuchung der Emulsion mit Reagentien. Wenn das ganze Quantum Bromzink zugesetzt ist, so thut man gut, sich zu versichern, ob auch wirklich in der Emulsion ein Ueberschuss von nicht zersetztem salpetersaurem Silber geblieben ist (vergl. S. 220).

Zusatz des Königswassers. Alle Bromsalze, ausser Bromlithium und Bromstrontium, geben Schleier. Dieses soll durch Zusatz von Königswasser verhindert werden. Dies könnte nun zwar durch jede andere Säure auch geschehen, doch haben die anderen Säuren eine schädlichere Wirkung auf das Collodion als das Königswasser (vergl. S. 220). Soll das Königswasser brauchbar sein, so muss es orangeroth aussehen. Man mische zur Herstellung desselben einen Theil Salpetersäure (chem. rein) mit 2 Th. Salzsäure. Man setzt die oben angegebenen 5 ccm tropfenweise zu und schüttelt nach jedem Zusatze kräftig die Flasche.

Untersuchung der Emulsion. Nach dem Zusatze des Königswassers stellt man dieselbe Untersuchung wie die oben angegebene an. Man giesst etwas von der Emulsion in Wasser, filtrirt die klare Flüssigkeit ab, theilt sie in zwei Theile und untersucht wiederum einerseits mit Bromkalium, ob noch freies Silber vorhanden ist, und andererseits sieht man zu, ob einige Tropfen Höllensteinlösung einen Niederschlag geben oder nicht. Im ersten Falle wäre das ein Zeichen, dass ein kleiner Ueberschuss von Königswasser vorhanden wäre und im zweiten dagegen, dass das ganze Königswasser zur Bildung von Chlorsilber verwendet ist (vergl. S. 222).

Das Waschen der Emulsion. Die Emulsion enthält häufig einen kleinen Ueberschuss von Silbernitrat, oder von Königswasser, ferner von salpetersaurem Zink, welches sich durch doppelte Zersetzung bildet. Dies bringt nach einiger Zeit Veränderungen in der Emulsion hervor, und deshalb müssen die Körper entfernt werden, was durch das Waschen geschieht. Dies verrichtet man am einfachsten in der Weise, dass man die Emulsion in einem dünnen Strahle in ein Gefäss giesst, in welches man zugleich aus einem Hahne einen Wasserstrahl hineinschiessen lässt, während man die Flüssigkeit zugleich mittelst eines Glasstabes umrührt. Die niedergeschlagene Wolle mit dem Bromsilber sammelt man auf einem Stück Leinwand, welches man über einen Trichter gezogen hat und wäscht einige Minuten lang unter einem Wasserhahne, bis die abfliessende Flüssigkeit nicht mehr trübe ist. Die auf der Leinwand befindliche Masse wird gut ausgedrückt, indem man die Leinwand zusammendreht, worauf man sie in Alkohol bringt, um die letzten Spuren von Wasser so viel als möglich zu entfernen; dann bringt man sie wiederum auf ein Stück Leinwand und drückt sie nochmals aus. Dieses Trocknen mittelst Alkohol ist besser, als das Trocknen durch Wärme, wodurch die Empfindlichkeit der Emulsion leidet.

Man kann diese Waschung sofort vornehmen, wenn man die letzten Tropfen Königswasser zugesetzt hat, aber es ist besser, einige Tage oder selbst Wochen damit zu warten, je nach den Umständen. Eine genaue Vorschrift lässt sich da nicht geben, man muss es von Zeit zu Zeit mit einer kleinen Quantität der Emulson versuchen, um zu sehen, ob sie bereits alle nöthigen Eigenschaften hat.

Wiederauflösen der Emulsion. Der so gewaschene und getrocknete Niederschlag kann nun zur definitiven Herstellung der Emulsion

verwendet werden. Man bringt den Niederschlag in eine Flasche, setzt nach und nach eine Mischung von gleichen Raumtheilen Alkohol und Aether zu und schüttelt die Flasche kräftig, bis die Emulsion die richtige Consistenz hat.

Man erkennt dies dadurch, dass man eine Platte mit der Emulsion übergiesst, in derselben Weise, als wenn man einen Collodionguss macht. Sobald die Schicht erstarrt ist, sieht man sie im durchfallenden Lichte an; sie muss durchscheinend sein, aber doch eine gewisse Dichtigkeit zeigen und keine Streifen haben. Soll die Emulsion gut sein, so muss sie in der Durchsicht orangeroth erscheinen und in der Aufsicht eine brillante, leicht bläuliche Oberfläche zeigen.

Man filtrirt die Emulsion durch einen kleinen Ballen Hanf, den man mit Alkohol angefeuchtet und in den Trichter hineingesteckt hat. Sie hält sich unbegrenzt lange und wird durch das Alter besser; sie verdichtet sich, wird empfindlicher und giebt intensivere Platten. Zeigen sich Schleier, so kann man dieselben zuweilen durch Zusatz von ein Paar Tropfen alkoholischer Jodlösung oder Säure vermeiden.

Entwickelung. Zur alkalischen Entwickelung kann man jedes beliebige Alkali verwenden; aber das kohlensaure Ammoniak zieht Warnerke den anderen vor. Wenn man, wie das meistens geschieht, das Ammoniak vorzieht, so geschieht dies wohl, weil man häufig mit schlechtem kohlensauren Ammoniak zu thun hatte; das Ammoniak löst jedoch etwas Bromsilber auf, welche unangenehme Eigenschaft das kohlensaure Ammoniak nicht hat. Damit jedoch das genannte Salz die erforderlichen Eigenschaften habe, muss es anderthalbfach kohlensauer sein, in festen, sehr harten, durchscheinenden Stücken, mit einem starken Ammoniakgeruch. Wenn man es, anstatt es aufzulösen, im festen Zustande aufbewahren will, so muss man es in grossen Stücken und nicht etwa pulverisirt in eine Flasche thun und dieselbe mit einem Kork hermetisch verschliessen.

Drei Reagentien sind nöthig zur Entwickelung:

A. Das kohlensaure Ammoniak, welches die Details giebt und die Expositionszeit zerkürzt.
B. Bromkalium, welches zurückhaltend wirkt und zur Vermeidung von Schleiern dient.
C. Pyrogallol, welche, dem kohlensauren Ammoniak zugesetzt, das Bild zum Vorschein bringt und es verstärkt.

Die Präparation des Entwicklers ist weiter unten (S. 268) beschrieben.

Operationsmanier. Man kann die Emulsionsplatte sowohl nass als trocken verwenden, doch meint Mr. Warnerke, dass die trockenen Platten bessere Resultate geben. Nach der Exposition feuchtet man die Schicht mit etwas Alkohol an, um sie etwas aufznweichen; dann wäscht man unter einem Wasserhahn, bis alle Fettstreifen verschwinden. Dann giesst man den Entwickler auf und lässt ihn so lange wirken, bis alle Details des Bildes zum Vorschein gekommen sind. Die geringste Stockung beim Ueberguss giebt Fehler, besonders beim starken Entwickler, und deshalb thut man am Besten, sich zuerst nur der Mischung von A und B. zu bedienen und erst nachher C hinzuzusetzen. Wenn es nöthig erscheint, so kann man das Negativ mit Pyrogallussäure und Silber verstärken; vorher aber muss man die Platten gut waschen, um jede Spur des kohlensauren Ammoniaks zu entfernen.

Die so hergestellten Negative geben eben so schöne Abdrücke wie nasse Collodionplatten und sind dabei noch harmonischer als jene, obgleich sie nicht so intensiv und brillant aussehen. Es kommt dies daher, weil bei den Emulsionsplatten das Silber gleichmässig durch die ganze Dicke der Schicht hindurch vertheilt ist, was bei nassen Platten nicht immer der Fall ist.

Das Fixiren kann mittelst Cyankalium oder Fixirnatron geschehen, doch zieht Warnerke Cyankalium vor.

Flecke in den Emulsionsplatten. Zuweilen bemerkt man in den auf diese Weise hergestellten Negativen eigenthümliche transparente Flecke mit einem dichten Mittelpunkte. Herr Warnerke meint, dass sie von kleinen organischen Körpern herrühren, welche in der Luft umherfliegen.

IV. Cooper's Collodion-Emulsion.

Eine gute bewährte Vorschrift für Bromsilber-Collodion ist die von Henry Cooper, von welcher Traill Taylor sagt[9]), sie sei eine gute und sichere, ja die beste von allen, die er versucht hat. Man löst 8 Th. Bromzink und 2 Th. milchsaures Ammoniak[10]) in 240 Th. Rohcollodion (2 bis 3proc.); andererseits löst man 15 Th. Silbernitrat in 6 Th. Wasser unter Anwendung von Wärme, setzt 150 Th. Alkohol zu und trägt diese erwärmte Lösung in obiges Collodion in kleinen Portionen und unter heftigem Schütteln ein. Man lässt an einem mässig warmen Ort unter öfterem Schütteln einen Tag lang stehen, fügt auf ungefähr 250 ccm Emulsion 20 Tropfen Salpetersäure zu und giesst in eine flache Schale aus. Die erstarrte Masse wird zerkleinert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und in 480 ccm Alkohol-Aether (1 : 1) gelöst.

Taylor entwickelt die Cooper'schen Platten mit 15 ccm wässriger Pyrolösung (3 : 480), 2 Tropfen Bromkalium (1 : 48) und 3 Tropfen kohlensaurem Ammoniak (3 : 48). Fixirt wird im Fixirnatron oder Cyankalium.

Die Cooper'sche Vorschrift wurde öfters modificirt[11]).

9) Taylor's Manual of Photographic Chemistry. 1883. (9. Aufl. von Hardwich's Manual.) S. 383.

10) Das milchsaure Ammoniak ist ein Syrup und wird erhalten durch Neutralisiren von Milchsäure und Ammoniak.

11) Z. B. empfiehlt Liesegang (Die Collodion-Verfahren. 1884. S. 200) folgende etwas geänderte Vorschriften von Cooper's Process, wobei er jedoch den Namen des letzteren verschweigt: 12 g Collodionwolle, 10 g Bromammonium wird gelöst in 250 ccm Aether und 250 ccm Alkohol und filtrirt; man fügt 16 g Silbernitrat in 80 ccm kochendem Alkohol (im Original steht „Wasser", offenbar ein Druckfehler) in kleinen Portionen unter heftigem Schütteln zu. Nach 3tägigem Stehen giesst man eine Auflösung von 1 g milchsaurem Ammoniak in möglichst wenig Wasser zu und lässt noch 3 bis 8 Tage stehen; man nimmt inzwischen öfters Proben, um zu versuchen, ob die Emulsion schon die nöthige Empfindlichkeit und Kraft erreicht hat, welche aber nur bis zu einer gewissen Grenze wächst. Hierauf giesst man in Wasser, wäscht die flockig gefällte Emulsion und trocknet auf Fliesspapier. Vor dem Gebrauch löst man 10 g davon in 150 ccm Alkohol und 150 ccm Aether, filtrirt durch Leinwand und verwendet sie nach einigen Tagen. — Die Platten werden albuminirt, mit Emulsion bedeckt und wenn die Schicht soweit erstarrt ist, dass sich kein Tropfen mehr an der unteren Ecke bildet, taucht man in folgendes Präservativ: 1 Th. Pyrogallol gelöst in $^1/_2$ l Bier. Nach 1 bis 2 Minuten nimmt man heraus und trocknet. Entwickelt wird mit alkalischem Pyro-Entwickler, verstärkt mit saurem Pyro-Silber-Verstärker.

EINUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

EXPOSITION UND ENTWICKELUNG VON BROMSILBER-COLLODION-PLATTEN.

I. Exposition der Bromsilber-Collodion-Platten und Zurückziehen des unsichtbaren Bildes beim Aufbewahren.

Man belichte die Bromsilber-Collodion-Platten reichlich. Andeutungen über die Expositionszeit bei Landschaftsaufnahmen sind S. 260 gegeben; ferner wurde im 6. Heft, S. 41 (II. Theil dieses Werkes) eine Tabelle über die relative Empfindlichkeit verschiedener Negativ-Processe gegeben.

Ueber die Expositionszeit von Platten im Copirrahmen zur Herstellung von Diapositiven s. S. 271.

Verstreicht zwischen der Exposition und der Entwickelung einer photographischen Platte eine lange Zeit (mehrere Wochen bis mehrere Monate), so verschwindet der Lichteindruck allmählig wieder. Bromsilber-Collodion steht in dieser Richtung hinter Bromsilber-Gelatine zurück. Genauere Angaben über diesen Gegenstand s. Theil II dieses Werkes Heft 6, S. 51.

II. Entwickelung von Bromsilber-Collodion-Platten.

a) Bevor die Collodion-Emulsions-Platten mit dem Entwickler behandelt werden, pflegt man sie mit Alkohol (90proc. oder verdünntem, z. B. mit gleichem Vol. Wasser verdünnt) zu übergiessen und denselben durch mehrere Secunden herumfliessen zu lassen, damit die Collodionschicht durchdrungen und die Poren geöffnet werden; zugleich lösen sich harzartige Präservative oder Tannin etc. auf. Gummihaltige Präservative lösen sich in Alkohol nicht auf; deshalb unterlässt man nach deren Anwendung das Abspülen mit Alkohol.

Die Entwickelung wird meistens in Schalen gegossen und dann die Platte hineingelegt, wobei man die Flüssigkeit in beständiger sachter Bewegung über die Platte fliessen lässt.

Um auf bequeme Weise die Tasse in wiegender Bewegung zu erhalten, empfiehlt sich der in Fig. 152 abgebildete Holzrahmen *b*, auf welchen die Entwickelungstasse gestellt und mittelst der Handhabe *a* bewegt wird.

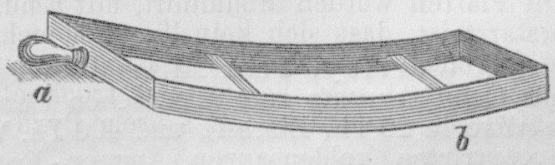

Fig. 152. Wiege-Apparat für Entwickelungstassen.

Nicht selten übergiesst man die frei gehaltene Platte (ohne Schale) mit dem Entwickler, läuft jedoch eher Gefahr Flecken zu erhalten.

Beim Entwickeln von Landschaften giessen viele Operateure zuerst die verdünnte Pyrolösung auf, weil diese allein die hellsten Lichter (allerdings nur sehr schwach) hervorbringt; je nachdem diese starken Lichtwirkungen auf diese Weise hervortreten oder nicht, ist das Urtheil möglich, ob die Belichtung reichlich oder knapp bemessen war; die weitere Behandlung, namentlich der Zusatz des verzögernden Bromkalium, richtet sich danach.

Uebergiesst man eine Platte zuerst mit Bromkaliumlösung oder Bromkalium und Pyro und setzt dann erst das Alkali zu, so erzielt man grosse Klarheit.

Kommt das Bild momentan zum Vorschein, so ist es zu lang exponirt und man muss noch einige Cubikcentimeter Bromkalium-Lösung zugiessen; erscheint es nach einer halben Minute nicht, so fügt man Pyro und kohlensaures Ammoniak, aber kein Bromkalium dazu.

Fortgesetzte Einwirkung eines verdünnten Entwicklers bewirkt nicht dieselbe Empfindlichkeit, wie mit dem kräftigen.

Die Bromsilber-Collodion-Platten können in mehrfacher Weise entwickelt werden:

1. Mit alkalischem Pyrogallol. Das Pyrogallol wird mit Ammoniak oder dem weniger energisch und darum sicherer wirkenden kohlensauren Ammoniak, kohlensauren Natron (Soda) oder kohlensauren Kali (Pottasche) versetzt und als Verzögerer Bromkalium oder Bromammonium zugesetzt, welche Schleier verhindern und die Contraste des Bildes zwischen Licht und Schatten vermehren. Vermehrung des Alkali wirkt beschleunigend (bei zu kurzer Exposition), Vermehrung des Bromkalium verzögernd (bei zu langer Exposition).

Als Verzögerer im alkalischen Pyro-Entwickler wirkt ferner Gelatine, welche Wortley sogar dem Bromkalium vorzieht, weil es schleierwidrig ist und die Details nicht stört; auch Tannin und Gallussäure verzögern[1]).

2. Mit Eisenoxalat. Dieser Entwickler gibt kräftige und klare Matrizen, aber ist weniger leicht einer zu langen oder zu kurzen Exposition anzupassen.

Auch hier wirkt Bromkalium als Verzögerer.

3. Mit saurem Pyrogallol und Silbernitrat. Diese Entwickelungsmethode ist im Allgemeinen als veraltet zu bezeichnen, weil die Exposition hierfür 2 bis 3 mal länger als mit den beiden vorigen genommen werden muss.

Sie soll auch hier nicht weiter beschrieben werden, sondern es sei auf die analoge Entwickelung bei Tannin- oder Kaffee- oder anderen Bad-Trockenplatten in diesem Hefte, sowie auf die Entwickelung nasser Collodionplatten im vorigen Hefte, verwiesen.

Die Farbe des Bildes ist allerdings mit dieser Entwickelung sehr angenehm und zahlreicher Modificationen fähig, so dass die saure Entwickelung vielleicht im Positivprocess mit Collodion-Emulsion Anwendung finden kann.

1) Wortley, Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 119. — Wilde empfiehlt gleichfalls Gelatinezusatz zum alkalischen Entwickler und zwar eine Lösung von 3 Th. Gelatine in 20 Th. Eisessig und 400 Th. Wasser, wovon 10 Tropfen auf 15 ccm des concentrirten kohlensauren Ammon-Entwicklers gegeben werden (Phot. Mitth. 1880. Bd. 16, S. 239).

4. Von der Entwickelung mit saurer Eisenvitriollösung und Silbernitrat gilt dasselbe, wie von der vorhin (sub 3) erwähnten.

III. Practische Vorschriften zur Entwickelung ven Bromsilber-Collodion-Platten.

a) Pyrogallol und Ammoniak.

Der Entwickler mit Pyro und Ammoniak muss für Collodion-Emulsionen viel schwächer genommen werden, als für Gelatine-Emulsionen (vergl. überdies S. 239).

Liesegang übergiesst die Platte zunächst mit Weingeist, spült nach $^1/_2$ Minute mit Wasser ab bis die Schicht nicht mehr fettig erscheint. Dann giesst er Pyrogallol-Lösung (1 g auf 80 ccm Wasser) auf[2]). Die Umrisse der Luft erscheinen in beiläufig 20 Secunden, bald kommen auch die hell beleuchteten Theile der Landschaft. Die Pyro-Lösung wird dann in ein reines Glas abgegossen, mit je 3 bis 4 Tropfen Bromkalium-Lösung (1 : 24) und Ammoniak (1 : 8) vermischt und hierauf das Bild weiter entwickelt bis es in allen Details heraus ist. Dann wird gewaschen und Citronensäure (1 auf 50 Wasser) übergossen; diese nimmt einen dünnen Schleier fort. Verstärkt wird mit einer Mischung der obigen Pyrogallol-Lösung und einigen Tropfen Silberlösung (1 Silbernitrat, 1 Citronensäure, 15 Wasser).

Abney mischt 1 bis 2 Theile wässerige Pyrogallol-Lösung (1 : 80), 2 Theile wässerige Bromkalium-Lösung (1 : 12) und 1 Theil verdünntes Ammoniak (1 Th. Ammoniak, 32 Th. Wasser) und legt die Platte in eine mit diesem Gemisch gefüllte Tasse.

Andere Vorschriften s. S. 277; ferner vergl. beim Bad-Collodion-Trockenprocess weiter unten.

Wortley versuchte auch Collodion-Trockenplatten in der Weise zu entwickeln, dass er sie mit Ammoniak räucherte und fand dies hier (besonders aber bei Gelatineplatten) vortheilhaft[3]).

b) Pyrogallol und kohlensaures Natron.

Kohlensaures Natron (sowie kohlensaures Kali und Ammoniak) gibt mit Pyrogallol einen guten Entwickler. Derselbe gibt kräftigere und brillantere Negative als Ammoniak, hält die Schatten selbst bei grosser Concentration besser klar und ist leichter und sicherer zu handhaben. Da kohlensaures Natron kräftiger als kohlensaures Ammoniak wirkt, so zieht der Verfasser das erstere vor.

Doppelt kohlensaures Natron oder Kali haben viel geringere Wirksamkeit als das einfach kohlensaure Salz.

Bromkalium wirkt als starker Verzögerer.

Eine gute Formel für den Soda-Entwickler für Bromsilber-Collodion ist folgende: Man stellt eine kalt gesättigte Lösung von gewöhnlicher Waschsoda (kohlensaures Natron) her. In einer anderen Flasche werden 10 g Pyrogallol, 25 g neutrales schwefligsaures Natron und $^1/_2$ g Citronensäure aufgelöst; diese Lösung ist viele Wochen lang haltbar.

2) Besser eignet sich die Lösung von Pyrogallol, neutralem schwefligsauren Natron, Wasser und Citronensäure, welche sub b. beim kohlensauren Natron-Entwickler angeführt ist (Eder).

3) Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 19.

Vor dem Entwickeln mischt man

50 ccm Sodalösung,
5 „ Pyrolösung,
1 — 20 Tropfen Bromkaliumlösung (1 : 10).

Das Bromkalium wirkt sehr stark verzögernd, aber hält die Schatten sehr klar. Es ist besser reichlich zu exponiren und dafür mit 10 bis 20 Tropfen Bromkaliumlösung zu entwickeln; bei sehr kurzer Belichtung kann man das Bromkalium ganz weglassen, wird aber dann leicht Schleier bekommen.

Das kohlensaure Natron kann auch durch kohlensaures Kali ersetzt werden.

c) Pyrogallol und kohlensaures Ammoniak.

Obwohl der Verfasser den Entwickler mit Soda jenem mit kohlensaurem Ammoniak (Ammoniakcarbonat) wegen seiner grösseren Wirksamkeit und schönen Brillanz der damit entwickelten Bilder vorzieht, muss er dem kohlensauren Ammoniak-Entwickler Brauchbarkeit und (bei guter Qualität des Salzes) Sicherheit zuerkennen. Derselbe war auch sehr beliebt zur Zeit der grössten Anwendung der Collodion-Emulsionen (Ende der Siebziger Jahre).

Es ist aber wichtig, dass das kohlensaure Ammoniak nicht verwittert ist, sondern in glasigen festen Stücken verwendet wird. Das käufliche „kohlensaure Ammoniak“ ist genauer gesprochen anderthalb kohlensaures Ammoniak, welches beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefässen verwittert, unter Ammoniak-Verlust in zweifach kohlensaures Ammoniak übergeht und dann zu weissem Pulver zerfällt.

Das verwitterte Salz ist von geringer Wirksamkeit im Entwickler.

Eine gute Vorschrift ist:

Kohlensaure Ammoniaklösung (gesättigt oder 1 : 6) 20 ccm.
Alkoholische Pyrolösung (1 : 10) . . . . . 2—3 „
Bromkaliumlösung (1 : 10) . . . . . 1—12 Tropfen oder $^1/_2$ ccm.

Hauptmann Tóth und der Verfasser arbeiteten mit gutem Erfolg mit diesem Entwickler[4]):

Ueber den Einfluss der Concentration des Entwicklers gibt Warnerke's Tabelle eine gute Uebersicht[5]):

Lösung von	Für sehr kurze Expositionen.	Für lange Expositionen.	Für noch längere Expositionen.
Kohlens. Ammoniak (1 : 6) . .	15 ccm	10 Tropfen	1—20 Tropfen
Bromkalium (1 : 4)	5 Tropfen	5 „	5—10 „
Pyrogallol in Alkohol (1 : 10) .	25—50 „	12 „	1—25 „
Wasser	—	15 ccm	15 ccm

Diese Tabelle zeigt, wie die einzelnen Bestandtheile der Expositionszeit angepasst werden können.

Dr. Stolze entwickelte seine Bromsilber-Collodion-Platten mit Carminpräservativ (s. S. 240) in drei Schalen, deren erste bloss Pyrogallol allein enthielt (hierbei erschienen die hellsten Lichter), während die zweite Pyro,

4) Phot. Corresp. 1879. S. 225.
5) Phot. Mitth. 1877. Bd. 14, S. 234.

kohlensaures Ammoniak und Bromkalium in verdünnterem Zustande, die dritte endlich in grösserer Stärke enthielten[6]).

Um klare brillante Negative zu erhalten, übergiesst Brooks[7]) die Collodion-Emulsions-Platten zuerst mit Alkohol, spült dann mit Wasser ab, giesst eine Albuminlösung auf (1 Theil zerschlagenes Eiweiss auf 70 Theile Wasser), lässt abtropfen und übergiesst erst jetzt mit dem Pyro-Entwickler (kohlensaures Ammoniak, Bromkalium und Pyro s. o.).

d) Pyrogallol und Kalk.

Davanne[8]) benutzte als Alkali im Pyro-Entwickler Kalk. Da derselbe in Wasser zu wenig löslich ist, so löste er den Kalk in Zuckerwasser auf, welcher viel mehr davon aufnimmt. Man löst 10 g Zucker in 100 ccm Wasser und fügt überschüssigen gelöschten Kalk nebst 1 g Bromkalium zu. Zum Entwickeln werden 100 ccm Pyrogallollösung (1 auf 100 Wasser) mit 5 ccm Zuckerkalk gemischt.

e) Mit Eisenoxalat.

Eisenoxalat-Entwickler ist, wie Verfasser 1879 angab[9]), für Collodion-Emulsion gut grauchbar, besonders für Emulsionen, welche nicht mit überschüssigem Silbernitrat dargestellt wurden; letztere verschleiern leicht. Man mischt 1 Vol. kalt gesättigte Eisenvitriollösung und 4 Vol. kalt gesättigte neutrale oxalsaure Kalilösung und setzt als Verzögerer Bromkalium zu — mindestens 10 Tropfen Bromkaliumlösung (1 : 10) auf 30 ccm Eisenoxalat-Entwickler. Oft ist es nothwendig auf 30 ccm Entwickler 2 ccm (= 30 Tropfen) Bromkaliumlösung (1 : 10) und mehr zuzusetzen. Man erhält auf diese Weise sehr brillante Negative. Weichere Bilder entstehen beim Verdünnen des Entwicklers mit der zweifachen Menge Wasser[10]).

IV. Das Verstärken.

Alles übermässig lange oder durch Zusatz von viel Alkalien forcirte Entwickeln führt bei Bromsilber-Collodion zu Schleiern; es ist besser das alkalische Entwickeln zu beendigen bevor die Schatten verschleiern und dann die Verstärkung mit Pyro und Silbernitrat folgen zu lassen.

Das Gemisch von Pyrogallol, Silbernitrat und etwas Citronensäure etc. verstärkt nicht nur die zartesten und dünnsten Collodionbilder vortrefflich, sondern wirkt auch noch als schwacher Entwickler und setzt die vom alkalischen Entwickler begonnene Entwickelung fort; hierbei werden wohl weniger neue Details hervorgerufen, sondern insbesondere die schon spurenweise erschienenen weiter ausgearbeitet und gekräftigt.

Deshalb wendet man die „Verstärkung mit Pyro und Silbernitrat“ am besten vor dem Fixiren an, sie kann jedoch auch nach dem Fixiren geschehen.

6) Stolze, Reise nach Persepolis. Phot. Wochenbl. 1881. S. 271.
7) Phot. News. 1879. S. 27.
8) Davanne, Progres de photographie. 1877. S. 35.
9) Phot. Corresp. 1879. S. 225.
10) S. des Verfassers Abhandlung Phot. Corresp. 1879. S. 225. Ferner Abney, Bull. Assoc. Belge Phot. 1881. S. 353. Phot. Wochenbl. 1881. S. 355.

Als Verstärker dient: 1 g Pyrogallol, 300 ccm Wasser und 1 bis $1^1/_2$ g Citronensäure. Vor dem Gebrauch mischt man in einem kleinen Glas etwas von dieser Lösung mit einigen Tropfen (bis zum gleichen Volumen) einer Silbernitratlösung (1 : 50) zu. Das Gemisch wird auf die Platte gegossen und unter beständigem Bewegen herumfliessen gelassen.

Ueber andere ähnliche Methoden und einige weitere Bemerkungen s. das Verstärken nasser Collodionplatten (Theil II dieses Werkes, Heft 7, S. 168).

Da bei Collodion-Trockenplatten die Silberverstärkung ohne Schwierigkeiten vor sich geht, so wendet man selten die Quecksilber-Verstärkung an. Sollte diese zur Erzielung grosser Dichte erwünscht sein, so muss man zuvor fixiren. Die Quecksilber-Verstärkung ist die bekannte, mit Quecksilberchlorid und Ammoniak (vergl. die Beschreibung dieses Processes in Theil II dieses Werkes, Heft 7, S. 170; ferner die damit identische Methode der Quecksilber-Verstärkung von Gelatine-Emulsions-Platten in Heft 9).

Carey Lea verstärkte die fixirten Emulsions-Negative durch Behandeln mit Chlorgold (1:480) und darauffolgendes Uebergiessen mit alkalischem Pyro-Entwickler[11]); Newton in ähnlicher Weise mit Quecksilberchlorid und alkalischem Pyro[12]).

V. Das Fixiren.

Das Fixiren geschieht mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron oder Cyankalium (s. die Vergleichung beider Arten im 7. Heft beim nassen Collodionverfahren).

Für gewöhnlich ist das unterschwefligsaure Natron zu empfehlen, weil es nicht giftig ist. Cyankalium wirkt rascher und nimmt zugleich einen leichten Schleier weg, weshalb es von Manchem vorgezogen wird.

Die fertigen Platten werden alsbald lackirt, so wie Matrizen nach dem „nassen Collodionprocess“ (s. 7. Heft) behandelt werden. Die Schicht ist so leicht verletzlich, so dass man nicht einmal einen Probeabdruck von der unlackirten Platte machen darf.

11) Phot. News. 1876. S. 284.
12) Phot. News. 1878. S. 10.

ZWEIUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

HERSTELLUNG VON TRANSPARENT-POSITIVEN UND VON COPIE-NEGATIVEN.

I. Herstellung von Transparent-Positiven auf Bromsilber-Collodion zu Diapositiven für Stereoscopen, Fensterbilder etc.

Die Farbe der mit Pyro oder auch mit Eisenoxalat hervorgerufenen Bilder auf Bromsilbercollodion ist meistens eine angenehm schwärzliche oder bräunliche; das Aussehen von Transparentbildern ist daher ein angenehmes und gefälliges, das Korn ist zart und fein.

Zur Herstellung von Transparent-Positiven legt man ein Negativ und eine Bromsilber-Collodion-Platte in einen Copirrahmen, exponirt einige Secunden dem zerstreuten Tageslichte und entwickelt und fixirt dann das so entstandene positive Bild.

Zum Copiren sind mitunter besondere Copirrahmen im Gebrauch, welche in diesem Heft beim Chlorsilber-Collodion-Process beschrieben werden.

Brooks[1]) erzeugt die Diapositive für Stereoskopen auf einer gewaschenen Bromsilber-Collodion-Emulsion, welche er auf albuminirte Glasplatten aufträgt.

Die Exposition beträgt im Copirrahmen und bei zerstreutem Tageslicht 1 bis 3 oder 4 Secunden.

Vor dem Entwickeln wird die Platte mit Alkohol übergossen, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der fettigen Streifen gewaschen und in einer Tasse mit folgendem Entwickler behandelt:

15 ccm Wasser,
5 bis 10 Tropfen Pyrogallollösung (1 Th. in 100 Th. Alkohol),
3 Tropfen Bromkaliumlösung (3 Th. in 100 Th. Wasser),
1 Tropfen verdünntes Ammoniak (8 Tropfen conc. Ammoniak pro 100 ccm Wasser).

Nach richtiger Exposition erscheint das Bild nach einer halben Minute. Kommt es zu rasch zum Vorschein, so setze man 1 bis 2 Tropfen Bromkaliumlösung zu; kommt es zu langsam, so füge man 1 Tropfen Ammoniak hinzu.

Durch Zusatz anderer Salze zum Entwickler kann man den Farbenton modificiren. Verwendet man statt Wasser in obigem Entwickler eine Lösung

1) Bull. Soc. franç. 1877. S. 267; aus Brit. Journ.

von essigsaurem Natron in Wasser ($2^1/_2$ zu 100), so erzielt man schönere Töne und eine geringe Beschleunigung. — Wird in ähnlicher Weise phosphorsaure Natronlösung ($1^1/_2$ zu 100) verwendet, so wird die Farbe sepiabraun. Durch Tannin-, Gallussäure-, Honig-Zusatz neigt der Farbenton in's Olivengrüne.

Wird der Farbenton zu roth, so behandelt Brooks mit einer Verstärkungslösung, welche der auf S. 269 angegebenen (mit Pyro und Citronensäure) ähnlich ist.

Später befasste sich Brooks[2]) noch sehr eingehend mit der Verwendung des Bromsilber-Collodions zu positiven Transparentbildern für Nebelbilderapparate (Sciopticon), Fensterbildern etc.

Er zieht gewaschene Bromsilber-Emulsion (ohne Jod oder Chlor) vor. Die Emulsion kann dünner sein, als für Negative. Anwendung von organischen Präservativen schädigt bei diesem Process die Farbennuance. Verschiedene Sorten Pyrogallol sowie kohlensaures Ammoniak geben den Bildern etwas andere Farben.

Die Platte wird im Copirrahmen exponirt, dann mit einem Gemisch von 3 Th. Alkohol und 1 Th. Wasser übergossen, mit Wasser gewaschen und mit folgender Lösung (welche noch günstiger als die oben erwähnten Entwickler wirken soll) entwickelt: Man stellt A) ein Gemisch von 4 Th. gesättigter wässeriger kohlensaurer Ammoniaklösung mit 8 Th. Wasser und $^1/_4$ Th. Bromkalium her; B) 1 Th. Pyrogallol mit 50 Th. Wasser. Vor dem Gebrauch mischt man 8 ccm der Lösung A mit 2 Tropfen von B. Um sehr weiche Bilder zu erhalten genügt 1 Tropfen der Pyrolösung B; für grosse Contraste nimmt man 5 bis 6 Tropfen.

Als Fixirer dient Cyankaliumlösung (1 : 24), welche eine angenehmere Farbe als Fixirnatron gibt.

Dann wird die Farbe durch ein Tonbad von Platinchlorid[3]) (1 Th. auf 1000 bis 5000 Th. Wasser) gebessert; es entsteht anfangs eine unschöne gelbliche Färbung, welche durch Dunkelbraun allmählig in Schwarz übergeht. Ist das Bild nun zu dicht, so kann man nochmals Cyankalium einwirken lassen.

Carbutt stellt zu demselben Zweck reine Bromsilber-Collodion-Emulsion mit etwas überschüssigem löslichen Bromid her (denselben Zweck erfüllt die Emulsion des Verfassers S. 258). Er exponirt im Copirrahmen in einer Distanz von 1 m vom Fenster 1 bis 5 Secunden und entwickelt mit Pyro, kohlensaurem Ammoniak und Bromkalium[4]).

In ähnlicher Weise werden Bilder für die Laterna magica, Transparentbilder für Decorationen etc. hergestellt. Für Vergrösserungen sind Diapositive auf Bromsilber-Collodion mit alkalischer Entwickelung sehr geeignet; sie zeigen ein feineres Korn als Bilder, welche sauer mit Silbernitrat entwickelt wurden.

II. Darstellung von umgekehrten Copie-Negativen, sowie von transparenten Positiven in der Camera.

Wird ein Negativ auf Bromsilber-Collodion mittelst des alkalischen Entwicklers hergestellt, so dringt die Reduction des Bromsilbers zu Metall

2) Phot. News. 1879. S. 116 und 123.
3) Iridiumchlorid wirkt nicht so gut.
4) Phot. News. 1879. S. 376.

durch die ganze Schicht und das Bild ist auch von der Rückseite aus erkennbar. Spült man mit Wasser ab und übergiesst — ohne zuvor zu fixiren — mit verdünnter Salpetersäure (1 : 3 oder 1 : 4) so löst sich das metallische Silber auf und es bleibt ein negatives Bild zurück, welches aus mehr oder weniger dicken Lagen von Bromsilber besteht und bei welchem Rechts und Links im Vergleich zum ersten Negativ umgekehrt sind.

Das weisse Bromsilberbild kann nach dem Waschen mit alkalischem Entwickler reducirt werden und gibt dann ein vorzügliches Negativ, welches schöne Copien liefert.

Diese Erscheinung war schon Russell im Jahre 1862 bekannt und 1868 machte er darüber weitere Mittheilungen (s. Theil II dieses Werkes; Heft 6, S. 9); Simpson und Wortley[5]) empfahlen nach dieser Methode Negative zu reproduciren, wobei Rechts und Links verkehrt ist, wie es die Lichtdrucker brauchen. Derselbe Process kann auch zur Umwandlung eines in der Camera aufgenommenen Negatives in ein Positiv dienen, worauf zuerst Russell[6]), später Jähns[7]) und der Verfasser[8]) aufmerksam machten.

Wenn das Negativ sehr kräftig entwickelt ist, löst man das Bild durch Salpetersäure auf. Zu schwache Säure wirkt auf das metallische Silber nicht lösend, zu starke greift auch Bromsilber an. Man fange daher mit verdünnter Säure an und setze mit concentrirter fort, bis das Bild weiss geworden ist. Man wäscht ab, exponirt einige Stunden dem Lichte und entwickelt alkalisch. Man erhält so schöne Transparentpositive für Stereoskopen etc.

Jähns setzt der Salpetersäure, welche das negative Bild auflösen soll, einige Tropfen Bromkaliumlösung zu, damit die zarten Bromsilberpartien nicht angegriffen werden.

Ueber ähnliche Processe beim Bromsilber-Gelatine-Process s. Heft 9.

5) Phot. Archiv. 1871. S. 208; aus Phot. News.
6) Phot. Archiv. 1868. S. 245; aus Illustrad Photographer.
7) Phot. Mitth. 1880. Bd. 17, S. 114.
8) Phot. Mitth. 1880. Bd. 17, S. 178.

DREIUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

BROMSILBER-COLLODION AUF PAPIER.

Die Herstellung von negativen Aufnahmen auf Papier anstatt auf Glas hat viele Vortheile, insbesondere in Bezug auf geringes Gewicht und Unzerbrechlichkeit der Negative, dagegen den Nachtheil der Entstehung von Korn und Narben durch das Papier und der geringeren Sicherheit der Manipulationen. (Vergl. Theil II, Heft 6, S. 27.)

Ueber die hierbei zu beobachtenden Umstände giebt ein Artikel im Photographischen Wochenblatt (1881, S. 182) gute Winke.

Die wichtigste und für die Schnelligkeit des Arbeitens bedeutungsvollste Frage ist: „Wie wird das Wechseln der belichteten Emulsionsblätter bewerkstelligt, und wie werden dieselben während der Belichtung im Focus und in ebener Lage erhalten?“ Diese Aufgabe lässt sich auf zwei principiell verschiedene Weisen lösen.

Wenn man mit einzelnen Blättern arbeiten will, so muss in der Cassette eine feine schrammen- und blasenfreie Spiegelplatte liegen, gegen welche das Papier gedrückt wird. Am besten thut man dann, hinter jedes Blatt ein gleich grosses Blatt orange Papier zu legen, und sie an den äussersten Ecken ein wenig zusammenzukleben. Darauf schichtet man eine grössere Zahl, etwa 25, so zubereiteter Blätter auf einander, und legt sie alle auf einmal in die Cassette, deren Deckel ähnlich wie bei einem Copirrahmen alle Einlagen fest gegen die Glasscheibe drücken muss. Man ist dann leicht im Stande, in einem mit zwei Manchetten versehenen dunklen Sack, der für gewöhnlich an der Cassette befestigt bleiben kann, den Deckel zu lüften, das der Glasscheibe zunächst liegende, bereits belichtete Blatt vorzuziehen und es auf das ganze Packet obenaufzulegen. Man muss hierbei nur dafür sorgen, dass das ganze Packet zu Anfang durch ein durchs blosse Gefühl leicht erkenntliches Blatt, wie ein Blatt starkes Cartonpapier, geschlossen wird, um zu wissen, wann man alle Blätter exponirt hat. Denn wiewohl man über die Aufnahmen Buch führen wird, kann doch einmal ein Irrthum vorkommen; es ist beispielsweis nicht ausgeschlossen, dass man einmal zwei statt eines Blattes vorzieht; und die Folge würde, wenn man jenes Zwischenblatt nicht hätte, sein, dass man ein Blatt garnicht, und ein andres doppelt mit verschiedenen Ansichten exponirte.

Die mit dieser Methode verbundenen Mängel sind die folgenden: die Glasplatte absorbirt eine nicht unbedeutende Menge gerade der wirkungsvollsten Strahlen, und zwar umsomehr, je schräger sie auffallen. Ausserdem

aber reflectirt sie Licht von beiden Seiten, und dies gleichfalls besonders bei schiefen Strahlen. Dieser Umstand ist daher bei Anwendung des Pantoskops sehr störend, und kann auch bei andren Objectiven nur verlängernd auf die Expositionszeit wirken. — Dann muss die Methode des Wechselns immerhin noch eine recht umständliche genannt werden, die unter Umständen zeitraubend genug sein kann, um manche werthvolle Aufnahme verloren gehen zu lassen. Wenn es daher möglich ist, ein Verfahren zu finden, welches von diesen Einwürfen frei ist, so wird es unstreitig den Vorzug verdienen. Dieser Forderung entspricht nun das von Warnerke in London zuerst praktisch angewendete Rollenpapier (tape paper).

Die beste Methode der Anwendung desselben dürfte die nachstehend beschriebene sein. Man benutzt in Streifen von 10 bis 20 m Länge mit Emulsion überzogenes Papier, welches links in der Cassette *abcd* auf einer senkrechten Walze *e* aufgerollt ist. Von da aus geht es zwischen den Gummiwalzen *i* und *h* und über den festen Glasstab *g* nach der Walze *f*, die von aussen drehbar ist, so dass das ganze Papier sich darauf aufrollen kann. Die Axen von *e* und *f* sind mit einer Art Bremsvorrichtung ver-

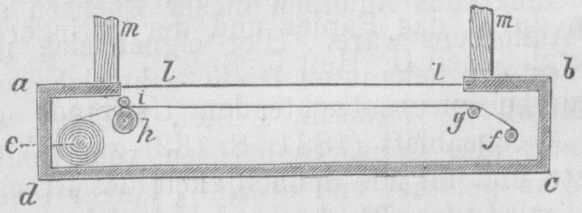

Fig. 153. Cassette für Emulsionspapier.

sehen, so dass sie in einer einmal angenommenen Lage stehen bleiben, falls nicht eine gewisse Kraft an der *f* bewegenden Kurbel wirkt. An der Axe von *h* befindet sich ein kleines Zählwerk, welches anzeigt, wie oft man ein neues Blatt vorgeschoben hat, und wie gross dies ist. Denn da die Umdrehung der Gummiwalze nur durch das Vorübergleiten des Papiers bedingt wird, so giebt sie genau die passirte Länge an. Man verfährt nun folgendermassen: Nachdem der Schieber *ll* geschlossen ist, setzt man die Cassette an die Camera *mm*, öffnet den Schieber wieder und exponirt. Es ist nun gar nicht nöthig, die Cassette von der Camera abzunehmen, falls man einen Gegenstand zu photographiren hat, dessen Focus bekannt ist, wie eine Landschaft u. s. w. Man bringt vielmehr eine oder mehrere Marken an der Camera an, an welchen man leicht die betreffenden Einstellungen auffinden kann. Unmittelbar vor jeder Aufnahme stellt man das neue Blatt ein; der Grund hierfür liegt auf der Hand: man ist sicherer, dass das eben vorgedrehte Stück Papier völlig glatt und eben ist, als wenn seitdem einige Zeit vergangen und der Apparat vielleicht transportirt worden war. Das einzige, wofür man Sorge zu tragen hat, ist, dass der Objectivverschluss absolut zuverlässig, die Verbindung der Cassette mit der Camera auch beim Rütteln des Transportes sicher, und der Cassettenschieber — am besten ein Jalousieschieber — ganz lichtdicht sei.

Bei einer solchen Einrichtung kann man, wie leicht ersichtlich ist, zwar Blätter von verschiedener Breite, immer aber nur von einerlei Höhe exponiren. Will man, wenn man niedrigere Bilder zu machen hat, dies Stück Papier nicht opfern, so muss man eine zweite ebenso eingerichtete, aber mit einem schmäleren Papierstreifen beschickte Cassette haben. Dies dürfte

sich für alle mit dem Porträtobjectiv zu machenden Aufnahmen, wo man ja doch meistens einstellen muss, besonders empfehlen.

Da man bei Anwendung von Emulsionspapier schon bei verhältnissmässig geringem Gewichte reichlich mit Vorrath versehen sein kann, dass man mindestens dreimal mehr Aufnahmen zu verfertigen vermag, als man selbst in mehreren Jahren Objecte zu finden voraussetzen kann, so dürfte es sich dringend empfehlen, wo es irgend angeht, nicht eines, sondern drei Blätter derselben Aufnahme zu machen. Man ist dann gegen alle möglichen Zufälligkeiten geschützt, und kann die Aufnahmen, da man stets eine als Probe vorentwickeln kann, in einer sonst unerreichbaren Vollkommenheit hervorrufen.

Einer der wesentlichsten Punkte bei der ganzen Ausrüstung ist jedenfalls auch für Emulsionspapier die Verpackung. Denn in tropischen Klimaten ist meistens die Luft so mit Feuchtigkeit gesättigt, dass man Emulsionspapier und Platten ihrer Wirkung kaum aussetzen darf, wenn man zuverlässige Resultate erzielen will. Man muss daher die Rollen mit dem empfindlichen Papier in Zinkbüchsen luftdicht verpackt mit sich führen, und letztere erst öffnen, sobald man den Inhalt braucht. Am besten würde für einen solchen Zweck unbedingt das Zulöthen dieser Büchsen sein, wenn nicht die Schwierigkeit des Auflöthens wäre. Hier eignet sich nun ganz vortrefflich die Anwendung einer der bekannten leicht schmelzbaren Metallmischungen, wie z. B. Rose's Metall (2 Wismuth, 1 Blei, 1 Zinn), welches bei 94,5° C. schmilzt. Man nimmt also Conservenbüchsen vom Umfang der Rollen, die mit gewöhnlichem Zinn gelöthet und etwa $^1/_3$ länger sind, als für die Rollen nöthig wäre. Man thut letztere gut eingewickelt hinein, und oben darauf ein in einen Zeugballen gewickeltes Stück Aetzkalk, so dass der Inhalt ganz fest liegt. Dann setzt man den bei Conservenbüchsen bekanntlich hineinpassenden Deckel ein, und löthet mit Rose'schem Metall zu. Will man die Büchse nun öffnen, so braucht man sie nur mit dem Deckel etwa eine Minute auf die Oberfläche soeben vom Feuer genommenen siedenden Wassers zu halten, um im Stande zu sein, den Deckel zu lösen, die Rolle herausnehmen und auf Walze *e* stecken zu können. Sobald sie ganz auf *f* übergewickelt ist, steckt man sie wieder in die Büchse, legt abermals Aetzkalk zur Entfernung jeder Feuchtigkeit darauf und verlöthet die Büchse, wozu nun gewöhnliches Loth dienen kann.

Anders stellt sich die Sache natürlich, sobald man Bilder gleich nach der Aufnahme hervorrufen muss. Dann ist es in der That unumgänglich, die erstgenannte Construction zu wählen, es sei denn, dass man ein einzelnes Blatt Papier auf eine Glasplatte legt, die mit Kautschuklack übergossen ist, sie anquetscht, in einer gewöhnlichen Cassette exponirt, nach der Exposition loslöst, und hervorruft. Hier ist man indessen wohl niemals des festen Anliegens ganz sicher, und die ganze Procedur ist zugleich so langweilig, dass sie wohl nur selten zur Anwendung kommen wird.

Die bemerkenswertheste Leistung in der Praxis mit Bromsilber-Collodion auf Papier für Negativaufnahmen rührt von Warnerke[1]) her.

Warnerke hat die verschiedensten Emulsionen, Chlorbromsilber-Collodion und Bromsilber-Gelatine, geprüft und alle für sein Papier verwendbar gefunden. Die Sache ist das Resultat von jahrelangen Versuchen mit den verschiedensten Präparaten; die schliesslich adopirte Arbeitsweise ist fol-

1) Phot. News. 1875. Nr. 876 und 877; Phot. Corresp. 1875. S. 184. Vergl. auch I. Theil des Werkes Heft 4, S. 393.

gende: Man nimmt gewöhnlich weisses Kreidepapier (Emailpapier), biegt die Ränder auf, so dass eine flache Schale daraus gebildet wird und überzieht diese mit Rohcollodion, zu dem ein wenig von einer alkoholischen Stearinsäurelösung gesetzt ist. Da das Collodion nach dem Trocknen sich vom Papier leicht ablöst, so müssen die Ränder mit Negativlack bestrichen werden. Wenn die Schicht trocken ist, überzieht man sie mit einer Auflösung von Kautschuk in Benzin, ungefähr von der Consistenz des gewöhnlichen Collodions. Ist diese Schicht trocken, so überzieht man sie mit Ricinusöl-Collodion[2]) und nachher wiederum mit Kautschuklösung. Erst wenn diese trocken ist, trägt man die Bromsilber-Emulsion auf. Durch Anwendung der verschiedenen Ueberzüge wird beabsichtigt, eine möglichst gleichförmige Unterlage herzustellen, was beim Ueberziehen mit einer einzigen starken Schicht schwer erreichbar wäre. Die empfindliche Schicht wird im Dunklen getrocknet und dann mit der Scheere in der gewünschten Grösse zugeschnitten. Grosse Stücke exponirt man, indem man sie gegen eine Glastafel presst, wie früher im Calotypprocess[3]). Zur Aufbewahrung schichtet man die Stücke mit Zwischenlagen von Seidenpapier übereinander.

Warnerke gab über seine Methode später noch folgende Details: „Die hauptsächliche Verbesserung gegenüber dem alten System ist die Substitution von Papier oder Linnen oder einem anderen biegsamen Materiale für Glas. Zuerst benutzte ich Bromsilber-Collodion auf Stärkepapier, was jedoch, wenn nicht ein besonderer Ueberzug gegeben wurde, eine lange Entwicklung erfordert und sich unter dem Einflusse der Pyrogallussäure färbt. Merkwürdigerweise ist aber Bromsilber-Collodion im Contact mit Papier empfindlicher als in Berührung mit Glas, Gelatine, Kautschuk oder Dammarfirniss. Ich nahm Steinbachpapier. Mein Collodion machte ich folgendermassen: 120 g Aether, 120 g Alkohol, einer Lösung von 1 Th. Brom in 8 Th. Alkohol 20 Tropfen, 2,5 g passendes Pyroxylin, 5 g Silbernitrat. Das Waschen der Schicht und ein Präservativ waren nicht nöthig. Nach den ersten Experimenten wurde eine Zwischenlage zwischen Collodion und Papier und Bromcollodion versucht. Um eine Färbung des Papieres zu verhindern, wurde dem Entwickler kein Wasser zugesetzt. Derselbe bestand aus einer alkoholischen Lösung von Pyrogallol (1 : 16), die über das Papier gegossen wurde, worauf folgende Lösung hinzukam: 45 g Alkohol, $7^1/_2$ g Ammoniak, 10 Tropfen obenerwähnter Bromlösung. Nach der Vollendung wurde das Negativ auf Glas gelegt, in heisses Wasser getaucht und hiedurch die Schicht von der provisorischen Papierunterlage abgelöst.

Die Experimente zeigten, dass grosse Vereinfachungen bei guten Resultaten erzielt werden können: Emailpapier wird an den Rändern aufgebogen, so dass eine flache Schale gebildet wird. Das Blatt wird hierauf auf eine Glasplatte gelegt und Rohcollodion in die Mitte gegossen. dem etwas Paraffin zugesetzt ist. Man breitet das Collodion gleichförmig aus und lässt den Ueberschuss in die Flasche zurücklaufen. Um jedoch das Ablösen der Schicht zu verhindern, was nach dem Trocknen leicht geschehen könnte, trägt man auf den Rand mit einer Ziehfeder oder einem Pinsel Asphaltfirniss auf, was auch im Falle des Zerschneidens eines Blattes an den betreffenden Stellen geschehen muss. Nach dem Trocknen des Collodions giesst man eine Kautschuklösung auf. Nach dem Trocknen der letzteren wird folgendes Ledercollodion aufgegossen: 20 Th. Aether, 40 Th. Alkohol,

2) S. 7. Heft dieses Handbuches. 2. Theil, S. 196 (sog. Ledercollodion).
3) S. 6. Heft dieses Handbuches S. 77.

1 Th. Ricinusöl, 1 Th. Pyroxylin. Nach dem Trocknen überzieht man wieder mit Kautschuklösung und zuletzt mit einer gesilberten Emulsion (Bromsilber- oder Chlorbromjod-Emulsion). Wenn man Gelatine-Emulsion anwendet, so unterlässt man den zweiten Kautschuk-Ueberzug. Die Schichte erweist sich ebenfalls gut, wenn nach dem ersten Collodionüberzug ein Gelatineüberzug gegeben wird aus: 8 Th. Gelatine, 1 Th. Zucker, $^1/_2$ Th. Glycerin gelöst in der entsprechenden Menge Wasser. Nach dem Trocknen wird wieder Collodion, dann Kautschuk und schliesslich die Emulsion aufgetragen. Zur Erzielung einer gehörigen Gleichmässigkeit ist zu empfehlen, letztere nicht in dickem Zustande, sondern mehrmals in dünnen Schichten aufzutragen und hiebei den überflüssigen Aufguss stets an einer anderen Ecke ablaufen zu lassen. Das präparirte Papier wird hierauf zerschnitten, zwischen Seidenpapier eingeschlagen und im Dunkeln aufbewahrt."

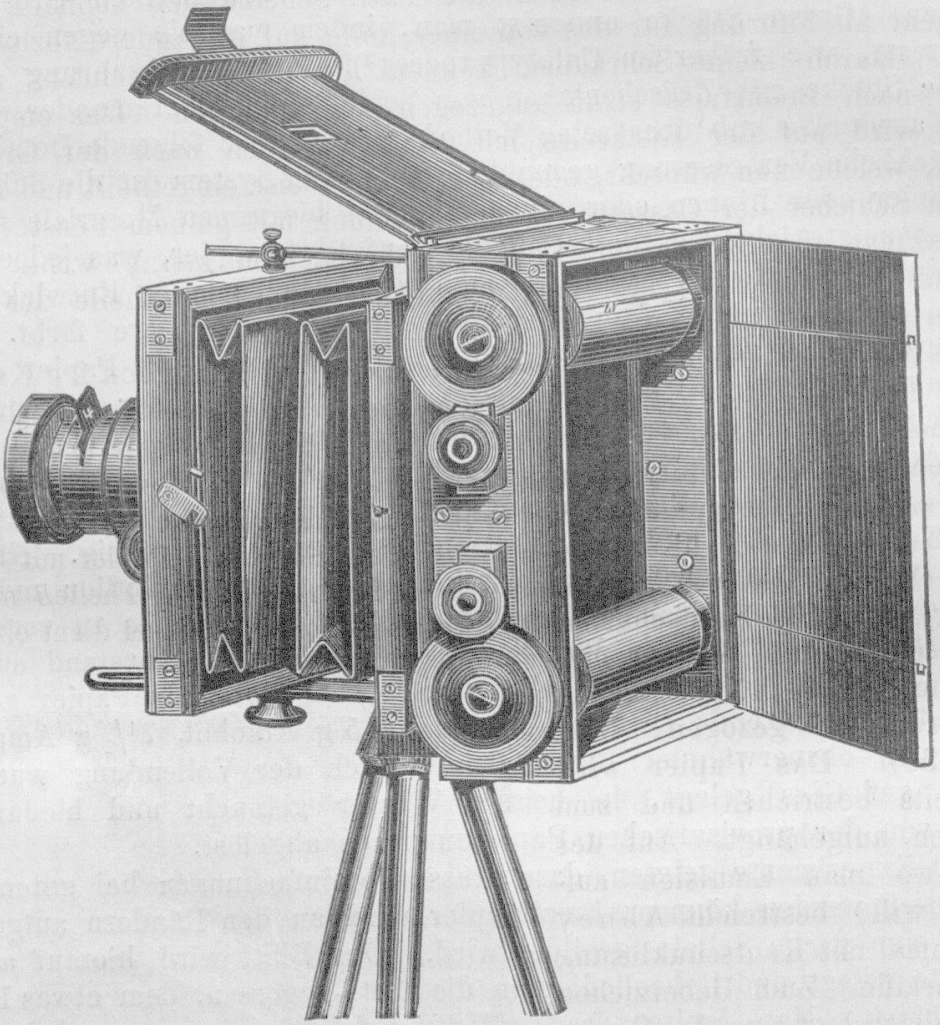

Fig. 154. Warnerke's Roll-Cassette.

Exposition. Für grosse Bilder wird das Papier hinter einer Glastafel exponirt von derselben Dicke wie die matte Scheibe. Letztere kehrt man daher zum Einstellen im Rahmen um, die matte Seite nach hinten. Für kleinere Aufnahmen von $6^1/_2 \times 8^1/_2$ Zoll und darunter klebt man das empfindliche Papier auf Carton oder auf Ferrotypplatten. Solche Platten gehen 20 in eine Cassette.

Entwicklung. Hierzu wird die Schicht mit einem Federmesser an einer Ecke abgelöst, mit zwei Fingern von dem Kreidepapier abgezogen

und auf einer Glasplatte mittelst Wasser befestigt, worauf die Entwicklung wie bei einer gewöhnlichen Glasplatte erfolgt. Nach dem Entwickeln, Fixiren und Waschen entfernt man das Wasser mit Löschpapier und lässt dann unter leichter Pressung zwischen frischem Löschpapier trocknen. Man kann auch die Schicht auf dem Glase belassen und lackiren, jedoch nur auf kaltem Wege, was aber nur für Anwendung der Retouche erforderlich ist.

Die Cassette. In dieser Weise wurde der Process in den letzten zwei Jahren von Warnerke stets mit Erfolg gebraucht und Hunderte von Negativen hergestellt. Um die Aufnahmen noch mehr zu erleichtern, hat Warnerke die nebenstehend abgebildete Cassette construirt. Man sieht die früher erwähnten Rollen und die Handgriffe, mit deren Hilfe erstere von Aussen gedreht werden können. Eine geschwärzte Glasplatte ist in der Front an der Stelle, wo sonst die matte Scheibe sich befindet, befestigt und dient als Führung für das von einer Rolle auf die andere abzuwickelnde Papier. Durch kleine Schrauben können die Rollen, nachdem man das Papier nach Bedürfniss straff angezogen, fixirt werden. Das empfindliche Papier wird auf der Rückseite mit Bleistiftstrichen nach der Grösse der Platten, welche man wünscht, oder in anderer Weise eingetheilt und numerirt. In dem Schieber der Cassette ist eine Oeffnung mit gelbem Fenster, durch welches man die Striche und Nummern beobachten kann, wenn man die Papierrollen dreht, so dass man leicht die einzelnen Theile des Papierstreifens genau einstellen kann.

Fabre[4]) bestreicht Albuminpapier mit einer Auflösung von 2 g Kautschuk in 100 ccm Benzin, welche Operation nach dem Trocknen noch einmal wiederholt wird. Dies Papier wird mit Emulsion überzogen und nach dem Trocknen in einen Copirrahmen gespannt, um es glatt zu pressen. Man spannt es auf Ferrotypplatten von entsprechender Grösse auf.

Abney[5]) überzieht weiches gewöhnliches Steinbach-Papier mit Paraffinlösung (1 Th. Paraffin, 5 Th. Benzol gemischt zu gleichen Theilen mit einer Lösung von 1 Th. Kautschuk in 100 Th. Benzol). Als Pinsel dient ein Baumwollbäuschchen *A*, welches mittelst eines Fadens *C* in die Glasröhre *D* gezogen wird (Fig. 155). Das Papier wird beiderseits bestrichen und zum Trocknen aufgehängt. Auf der Seite, wo man Emulsion aufgiessen will, bestreicht Abney noch einmal mit Kautschuklösung ohne Paraffin. Zum Ueberziehen mit Emulsion legt man das Papier auf eine Glasplatte und biegt die Ränder in die Höhe, so dass sich eine Schale bildet. An einer Ecke lässt man einen Abfluss. So übergiesst man das auf der Glasplatte liegende Papier mit Emulsion.

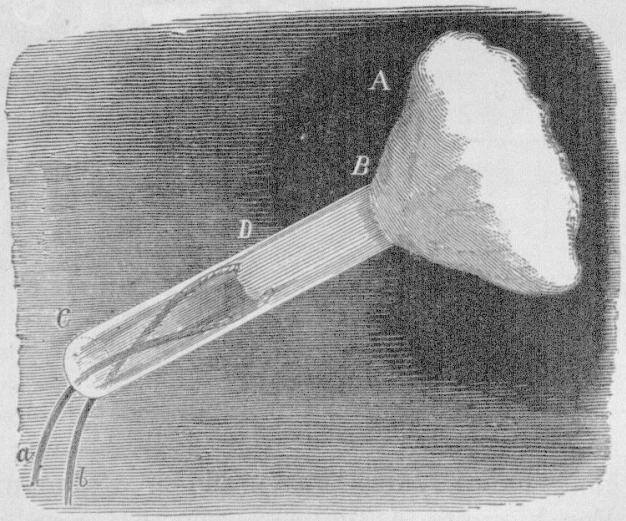

Fig. 155. Pinsel zum Empfindlichmachen des Papiers.

4) Fabre, La Photographie sur plaque sèche. 1880.
5) Phot. News. 1878. S. 91. Phot. Mitth. 1878. Bd. 15, S. 17.

Brooks[6]) stellt Collodion-Emulsions-Papier für Negativaufnahmen in folgender Weise dar: Man lässt gutes photographisches Rohpapier zwei Minuten lang auf Gelatinelösung (1 : 10) schwimmen und hängt es zum Trocknen auf. Dann überzieht man eine Platte mit Collodion-Emulsion und legt sie in eine Tasse mit Wasser. Sobald aller Alkoholäther entfernt ist, lässt man ein Blatt des oben erwähnten Gelatinepapieres mit der Gelatineseite nach unten auf der Schale schwimmen, hebt beide zusammen heraus und entfernt alle Luftblasen mit dem Quetscher (vergl. Fig. 112 in Theil II, S. 203). Nach 25 Minuten, oder auch wenn ganz trocken, lässt sich die Schicht bequem abziehen. Jetzt heftet man es mit den Ecken flach auf ein Brett und lässt es ganz trocknen. Sonderbarer Weise ist dieselbe Emulsion auf Papier viel empfindlicher, als auf Glas. Hervorgerufen wird mit Eisenoxalat, mit Fixirnatron fixirt, gewaschen und mit Alaun gegerbt. Wachsen ist nicht zu empfehlen, weil das Korn dadurch mehr hervortritt. Retouchen macht man auf der Rückseite.

Die mit Fett oder Vaselin getränkten Papiere verlieren durch die Behandlung mit den verschiedenen Bädern an Transparenz; man reibt sie dann nach dem Trocknen beiderseits mit Vaselin ein.

Andere Processe auf Papier s. Theil II dieses Werkes Heft 6. Ueber Negativ-Papier mit Collodion überzogen s. Theil II, S. 92. — Andere Anhaltspunkte s. Bromsilbergelatine-Papier in Heft 9.

6) Brit. Journ. Phot. 1881. S. 223. Phot. Wochenbl. 1881. S. 164.

VIERUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

HERSTELLUNG ORTHOCHROMATISCHER BILDER MITTELST EMULSIONS- ODER BAD-COLLODION-PLATTEN.

Literatur:

Ducos du Hauron, Les couleurs en photographie. 1869. — Ducos du Hauron, Les couleurs en photographie et en particulier l'héliochromie au charbon. 1869 auch 1870. — Ducos du Hauron, L'héliochromie. 1875. — Dumoulin, Les couleurs reproduites en photographie. 1876. — Ducos du Hauron, Traité pratique de photographie des couleurs. 1878 (Gauthier-Villars).

Im Jahre 1868 und 1869 wurde die Idee, farbige Objecte in natürlichen Farben durch Uebereinander-Drucken von drei verschiedenfarbigen Bildern — wovon das eine blau, das andere gelb und roth ist — herzustellen, von Ducos de Hauron und Cros selbständig aufgegriffen.

Ducos de Hauron nahm am 23. November 1868 darauf ein Privilegium und machte practische Versuche. Cros beschrieb im Februar 1869 im Journal „Les Mondes“ von Moigno dieselbe Idee.

Bei diesen Versuchen mussten drei Matrizen hergestellt werden, welche hinter farbigen Gläsern hergestellt waren und welche nicht nur das Blau und Violett, sondern auch das Gelb, Roth und Grün des Originals deutlich wiedergeben mussten.

Hierzu waren photographische Platten nothwendig, welche stark für Grün, Gelb und Roth empfindlich waren. Dies gelang erst in Folge Vogel's Entdeckung der optischen Sensibilisatoren; Ducos färbte demzufolge seine Platten mit Farbstoffen und machte am 6. September 1875 der „Société d'agriculture, sciences et arts in Agen“ die Mittheilung, dass er mit Chlorophyll arbeite, dessen sensibilisirende Wirkung für das rothe Ende des Spectrums Edmond Becquerel entdeckt hatte.

Die mit Farbstoffen versetzten Bromsilberplatten können aber für Roth, Gelb und Grün empfindlich gemacht werden, worüber schon in Theil II, Heft 6, S. 10 die theoretische Grundlage erläutert wurde; auch sei bezüglich anderer theoretischer und practischer Details auf das 9. Heft (Gelatine-Emulsion verwiesen).

Im vorliegenden Capitel sollen jedoch die bekannten practischen Methoden besprochen werden, um auf Bromsilber-Collodion farbige Gegenstände

orthochromatisch wiederzugeben, d. h. um die Farben mit demselben Helligkeitswerth zu reproduciren, wie sie dem Auge erscheinen.

Die orthochromatische Photographie auf gefärbtem Bromsilber-Collodion (ohne Jod oder Chlor) — oder, wie man auch sagt, isochromatische Photographie — hat namentlich durch Dr. E. Albert in München die grösste Vollkommenheit erreicht.

Dr. Albert arbeitet auf trockenem Bromsilber-Collodion (Bad oder Emulsion?), in welchem Silbernitrat vorwaltet; die Empfindlichkeit für Roth, Gelb und Grün wird durch Farbstoffe ertheilt und es wird mit alkalischem Pyro entwickelt. Dr. Albert dämpft das Blau und Violett nicht durch gelbe Gläser ab.

Bei den anderen Processen wirkt jedoch Blau und Violett noch zu stark, weshalb man vor das Objectiv helle gelbe Gläser vorschiebt oder in Ermangelung geeigneter gelber Gläser sich Collodion mit Methylorange färbt und damit Spiegelglas bedeckt.

Es ist am besten dem Zweck entsprechend, wenn die einzelnen Processe im Nachstehenden ausführlich wiedergegeben werden.

In neuerer Zeit sind die Arbeiten von Ducos, Cros und Anderen, welche auf dem erwähnten Wege durch Uebereinanderdrucken verschieden farbige Bilder „Photographien in natürlichen Farben“ herstellen wollten, fortgesetzt worden. Allerdings wurde später ein anderes Ziel angestrebt, nämlich in Gemälden das Roth, Gelb und Grün zu guter Wirkung zu bringen. Diese Farben sind auf gewöhnliche Bromsilberplatten nahezu unwirksam (s. Theil I dieses Werkes, Heft 1, S. 58).

Ducos de Hauron hebt als wichtig bei seinem Process hervor:

1. Dass eine mit Jod- und Bromsilber-Collodion überzogene Glasplatte, nachdem durch Waschen der Silbernitrat-Ueberschuss entfernt wurde, trocken dem rothen, gelben oder grünen Licht ausgesetzt, nach einer mässig langen Exposition beim Entwickeln ein intensives Bild liefert, während sie im nassen Zustand exponirt, nur unter Einwirkung des weissen Lichtes ein solches geben würde. 2. Dass bei Zusatz von Harz zum Collodion die Glasplatte selbst im nassen Zustand und nach einer nicht übermässig langen Lichteinwirkung dennoch ein intensives Bild der gelben Strahlen etc. trägt. Er fand jedoch, dass diese Resultate nur dann erzielt werden können, wenn man gewissenhaft folgende zwei Vorsichten anwendet: a) Arbeitet man auf nassem Wege, so darf man nicht die Feuchtigkeit der Glasplatte durch eine hygroskopische Substanz herbeiführen, wie durch eine Mischung von Eiweiss und Glycerin, welche die Glasplatte absolut unempfindlich gegen grünes und gelbes Licht machen würde; b) man darf zum Waschen nur destillirtes Wasser verwenden, denn die geringste Spur von Kalksalzen genügt, um die Empfindlichkeit der Platte für die Einwirkung des grünen oder orangefarbenen Lichtes aufzuheben, während dies nicht in bemerkbarer Weise die Empfindlichkeit gegen das weisse Licht verändern würde.

Wie bei den gewöhnlichen Negativen müssen wir auch bei den orthochromatischen zwei Methoden unterscheiden, das nasse und das trockene Verfahren; einige der vorhergehenden Einzelnheiten haben diesen Unterschied bereits angedeutet.

Das nasse Verfahren. Das Collodion, welches Ducos für die drei heliochromen Negative verwendet, ist nur mit Bromid bereitet und enthält pro 100 ccm 4 g Cadmium-Bromid, und 5 bis 7 dcg Collodionwolle. Das Silberbad ist zu 20 Procent, die Entwickelung ist eine alkalische und besteht aus drei Lösungen, und zwar: A) Destillirtes Wasser 1 l, Pyrogallol 5 g; B) destillirtes Wasser 1 l, Kaliumbromid 50 g; C) destillirtes Wasser 950 ccm, flüssiges Ammoniak 50 ccm. Diese drei Lösungen müssen einzeln aufbewahrt und nur beim Gebrauche gemischt werden. Die Lösung A) darf nur wenige Tage, bevor man sie verwendet, bereitet werden, da sie sich nur wenige Tage hält. Die Mischungsverhältnisse ändern sich je nach der Temperatur, dem Modell, dem Intensitäts-Grade, welcher für die Matrizen gewünscht wird. Die Aufmerksamkeit des Operateurs soll namentlich auf zwei Umstände gerichtet sein, dass nämlich Kaliumbromid die Schleier ver-

hindert und die Klarheit der Lichter im Negativ hervorbringt, ferner dass der Zusatz von Ammoniak, Intensität den Schatten gibt. Als Ausgangspunkt können jedoch folgende Verhältnisse zur Richtschnur dienen: 100 ccm der Lösung A; 12 ccm der Lösung B und 6 bis 8 ccm der Lösung C. — Die Lösung C soll zuletzt der Mischung beigefügt und das Ganze mit einem Glasstäbchen umgerührt, dann aber augenblicklich auf die Platte gegossen werden.

Folgende sind die einzelnen Operationen der drei Negative, wovon das eine die grünen, die anderen die orangefarbigen und violetten Strahlen wiedergeben soll. Um die Platten für die Negative für grünes Licht zu sensitiren, oder für das grüne Licht empfindlich zu machen, damit die dem letzteren correspondirenden von den drei Platten erhalten wird, bringt Ducos in eine besondere Flasche, welche das erwähnte Collodion enthält, die unter dem Namen „Aurin“ oder „Orange-Corallin“ bekannte Substanz, die in Alkohol, aber nicht in Wasser löslich ist. 2 dcg Aurin werden auf 100 ccm Collodion genommen. Die Platte wird nach dem Sensitiren in dem obenerwähnten Silberbad mit destillirtem Wasser gewaschen und hierauf nass in der Camera exponirt, hierauf durch wenige Minuten in Alkohol getaucht, um sie von dem Aurin zu befreien, dessen Vorhandensein bei den folgenden Operationen hinderlich wäre. Ist das Aurin ausgewaschen, dann wird die Platte in reines Wasser durch einige Minuten getaucht und zur Entwickelung geschritten. Die Exposition an der Sonne für dieses Negativ, das am langsamsten entsteht, nimmt mit einem Doppelobjectiv 10 bis 15 Secunden und mit einem Landschaftsobjectiv (Triplet, Aplanat, Kugellinse etc.) schwankt sie zwischen 1 bis 10 Minuten, im Verhältniss zu der Linsenöffnung und dem angewandten Diaphragma. — Das Waschen der Platte nach dem Sensitiren muss, wie bereits gesagt wurde, mit destillirtem Wasser bei Benutzung des Aurin im Collodion erfolgen, da die kleinste Spur von Kalksalz genügt, um die Empfindlichkeit der Platte für das grüne Licht aufzuheben, wie es die früher erwähnten Versuche bewiesen. Chemisch reines Wasser ist im Princip unumgänglich nöthig; doch gibt es ein Mittel, um selbst schwach kalkhaltiges Wasser zu gebrauchen. Es besteht darin, dass man etwas Silbernitrat in der empfindlichen Schicht belässt, anstatt diese vollständig zu waschen, die Platte in diesem Zustande dem Licht auszusetzen und das Abwaschen mit dem unreinen Wasser erst dann auszuführen, wenn die Platte dem Einfluss des Lichtes ausgesetzt war. Die Entwickelung nach dem Waschen wird ein verwendbares Bild liefern.

Die Eigenschaften des Aurin oder Orange-Corallin wurden nach einer Mittheilung Vogel's veröffentlicht. Ducos macht auch auf das Drachenblut aufmerksam, welches Herr Chautard in seiner Abhandlung über Chorophyllspectren als eine Substanz bezeichnet, welche breite Linien im grünen Theil des Spectrums gibt. Er operirte ferner mit den Blättern der rothen Rüben, indem er die empfindlichen Platten mit einem alkoholischen Auszug der genannten Blätter imprägnirte, und auf jene Art benutzt, wie er selbe später bei der Verwendung des Chlorophylls auseinandersetzen wird. Auch gibt Eosin dem Collodion die Empfindlichkeit für grüne Strahlen.

Negativ für das orangefarbene Licht. Um die Platte, welche diesem Glase entspricht, für das durch das orangefarbene Glas durchgehende Licht empfindlich zu machen, benutzt Ducos nicht das Collodion mit Aurin, sondern eine alkohole Lösung von Chlorophyll, deren Herstellung unten beschrieben wird, und geht in folgender Weise vor: man collodionire und sensitire die Platte mit dem für die drei Negative bestimmten Collodion und Silberbade. Man wasche selbe in destillirtem Wasser, um sie vom Ueberschuss des Silbernitrates zu befreien, dann tauche man sie in ein Bad von rectificirtem Alkohol, um das Wasser, das noch von der Schicht zurückgehalten wird, durch Alkohol zu ersetzen, und um die Aufnahme der Chlorophylllösung besser zu sichern, belasse sie einige Minuten in dieser Lösung, welche ihr eine lichtgrüne Färbung verleiht. Man lasse die Platte nur wenige Secunden abtropfen, und bade sie sofort in destillirtem Wasser, in dem sie so lange verbleibt, bis das Wasser den Alkohol in der Collodionschicht verdrängt hat. Die Schicht hält das Chlorophyll zurück, welches im Wasser unlöslich ist. Eine Minute genügt zu diesem Zwecke, wenn man dafür sorgt, dass die Platte mittelst eines Hakens in Bewegung gesetzt wird. So behandelt ist die Platte für die Exposition geeignet. Die Exposition der Platte erheischt nur den vierten Theil der Zeit, welche für die Aurin-Platte erforderlich ist. Ducos gewinnt in sehr einfacher Weise die alkoholische Lösung des Chlorophylls. Man füllt eine Flasche mit frisch gepflückten, in kleine Stücke geschnittenen Epheublättern, gebe recti-

ficirten Alkohol von 40° dazu, so dass der Epheu bedeckt ist und lasse ihn durchdringen. Nach drei oder vier Tagen wird die schöne grüne Färbung der Lösung jene Intensität erlangt haben, welche ihr die höchste photogenische Kraft verleiht. Die Lösung braucht dann nur durch Papier filtrirt und vor dem Lichte geschützt aufbewahrt zu werden. Je nach der Jahreszeit wird sie zwei Wochen oder einen Monat wirksam bleiben. Nach Ablauf dieser Zeit wird sie schmutzig gelbgrün, was anzeigt, dass ihre Wirksamkeit schwächer wurde. Eine mit solchem Chlorophyll präparirte Platte ist nur verwendbar für das Negativ mit orangefarbenem Lichte, nicht aber für das mit grünem Lichte herzustellende. Die rothen und orangefarbenen Strahlen werden, trotz des dazwischen gestellten grünen Mediums, in kürzerer oder längerer Zeit ihren Eindruck hinterlassen.

Negativ für das violette Licht. Das Collodion, das Silberbad und der Entwickler sind dieselben, selbe bereits angegeben. Gegenüber den beiden andern Negativen besteht der einzige Unterschied darin, dass man das Aurin und Chlorophyll, so wie die mit ihnen vorgenommenen Operationen auslässt. Das Aurin würde die Exposition bedeutend verlängern, welche bei eingeschobenem violetten Glas kaum länger ist als, bei weissem Licht.

In ihrer Broschüre vom Jahre 1878 über „Photographie des couleurs" fassten die Brüder A. und L. Ducos de Hauron ihre Vorschriften, um Aufnahmen hinter grünem oder orangefarbigem Glas zu machen, folgendermassen zusammen[1]):

Die grösste Schwierigkeit, die sich dem System von Anfang an entgegenstellte, war die, in der Camera mit nicht übermässig langer Belichtung durch orangefarbenes und durch grünes Glas Negative aufzunehmen, da man bis dahin nur solche Substanzen kannte, die eine sehr geringe Lichtempfindlichkeit gegen solche Strahlen besassen. Die Eigenschaften des Aurin und des Chlorophyll, deren ersteres im Collodion gelöst, die Aufnahme durch das grüne Glas, und das andere in Infusion auf die collodionirte Platte gegossen, die durch das orangegelbe erleichterte, zeigten noch mancherlei Uebelstände, namentlich den, dass die drei Farben im Abdruck nicht harmonirten, wodurch eine falsche Wirkung eintrat, weil das Chlorophyll mehr dem Roth als dem Orange entspricht, wodurch denn das Blau zu schwach kommt. Dann ist das Chlorophyll sehr verschieden in seinen Eigenschaften, je nach der Jahreszeit und der Pflanze, aus der es gewonnen wurde; z. B. die im Frühjahr und zu Anfang des Sommers aus den Epheublättern mit Alkohol ausgezogene Substanz ist ganz ohne Einfluss. Das Aurin-Collodion verliert seine Empfindlichkeit nach wenig Tagen; seine photogenischen Eigenschaften gehen überhaupt verloren, wenn man die Schicht mit Tannin oder hygroskopischen Substanzen bedeckt.

Viel günstigere Resultate ergab das von Waterhouse vorgeschlagene Eosin; das hiermit versetzte Collodion gibt uns mit gleicher Wahrheit und Treue die Aufnahme durch das violette, das orange und das grüne Glas. Der hiermit gewonnene Vortheil erstreckt sich weiter dahin, dass wir nur eine Plattenpräparation für die drei Farben brauchen; das Collodion behält seine Eigenschaften, kann im nassen, im feuchten oder trocknen Zustand benutzt werden, wodurch die Manipulation ungemein vereinfacht wird. Auch die Belichtungszeit wird beim Eosin-Collodion gegen das Aurin und das Chlorophyll abgekürzt.

Wir verwenden gegenwärtig bromirtes Collodion in Verbindung mit Eosin, sowohl auf nassem wie auf trocknem Wege.

a. Das nasse Verfahren.

Die Platten können entweder sofort im nassen Zustande oder mit einer hygroskopischen Masse überzogen nach einem bis zwei Tagen im feuchten Zustande verwendet werden. Collodion, Silberbad und Entwickler sind in beiden Fällen dieselben

Eosincollodion:

Alkohol v. 40° . . .	40 ccm,
Aether v. 62° . . .	60 „
Collodionwolle . . .	1 g,
Bromcadmium . . .	3 g,
Eosin	0,15 g.

1) Auch in Phot. Archiv. 1878. S. 109 abgedruckt.

Das Eosin wird gepulvert im Collodion gelöst, man muss gut umschütteln und filtriren, denn es bleibt stets im Rückstand; oder man lässt es einige Tage lang abstehen.

Silberbad:

Wasser . . . . . 1 l,
Salpetersaures Silber . 200—240 g.
Salpetersäure 30 bis 60 Tropfen je nach der Temperatur.

Ohne Salpetersäure liefert Eosin-Collodion flaue dünne Negative.

Es ist gut, die Glastafeln mit einer Lösung von 2 dg Kautschuk in 100 ccm Benzin zu überziehen.

Das Eosin-Collodion soll ziemlich dick aufgegossen werden; das Silbern (bei wenig orangegelbem Licht) nimmt 4 bis 8 Minuten in Anspruch. Das Innere der Cassette, sowie auch die Federn, welche die Platte andrücken, werden matt schwarz gestrichen, um Reflexe von der Rückseite zu vermeiden.

Wenn man die Platte bald nach dem Silbern verwendet, d. h. zwei bis drei Stunden im Winter, eine Viertelstunde im Sommer, wäscht man sie in einer Schale mit Wasser, das mit 1 oder 2 Procenten salpetersaurem Silber versetzt ist; nach dem Belichten spült man sie erst mit destillirtem, dann mit gewöhnlichem Wasser gehörig ab, um alles freie Silbernitrat zu entfernen.

Will man aber die Platten erst mehrere Stunden oder zwei Tage nach dem Silbern benutzen, oder muss man sehr lange belichten, so spült man sie sofort tüchtig mit Wasser ab und überzieht sie mit einer Mischung von einem Theil Eiweiss, einem Theil Glycerin und zwei Theilen destillirtem Wasser. Vor dem Entwickeln muss man nochmals gut abspülen.

Die Belichtungsdauer variirt je nachdem man die Platten nass (also unvollständig gewaschen) oder feucht (mit Glycerin überzogen) verwendet. Im nassen Zustand braucht man mit einfachem Objectiv und Blende von $^1/_{20}$ der Brennweite, für das orange Glas 2 bis 3 Minuten in der Sonne, für das grüne ein viertel dieser Zeit und für das violette ein achtel. Mit Doppelobjectiv reducirt sich die ganze Belichtungsdauer auf 10 bis 20 Secunden, sodass man auch Wolkeneffecte erhalten kann.

Im feuchten Zustand erfordern die Platten die doppelte bis dreifache Belichtungszeit.

Die alkalische Entwickelung der Platten wird am besten so vorgenommen, dass man zuerst Bromkaliumlösung allein aufgiesst, oder sie in solche eintaucht; die Lösung besteht aus:

Wasser . . . . . 100 ccm,
Bromkalium . . . 30 g.

Bromsilber zur Sättigung; d. h. man tröpfelt in die Bromkaliumlösung so viel Auflösung von salpetersaurem Silber bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr lösen will.

Die Platte wird mit Wasser abgespült, auf Saugpapier eben abtropfen gelassen, und mit einem Gemisch gleicher Volumina der drei nachstehenden Lösungen[2]) übergossen:

1. Wasser . . . . 100 ccm
   Pyrogallol . . . 5 g.
2. Wasser . . . . 100 ccm
   Bromkalium . . . 30 g.
3. Wasser . . . . 100 ccm
   Reines Ammoniak . 10 „

Das Bild kommt sofort zum Vorschein. Will man langsamer entwickeln, so verdünnt man obige Lösungen mit Wasser; in dem Fall muss man aber entsprechend länger belichten.

Die Entwickelung mit Eisen erfordert bei den feuchten Platten ein vorheriges Uebergiessen mit zweiprocentiger Silberlösung. Sehr concentrirte Eisenbäder (von 10 bis 20 Procent Gehalt) gestatten eben solche Abkürzung der Belichtungszeit wie der alkalische Entwickler.

Nach dem Trocknen der Platten werden sie mit Weingeist abgespült, worin sich das Eosin zum grössten Theil auflöst.

2) Pyrogallol gibt die Details, Ammoniak die Dichtigkeit, Bromkalium die Klarheit.

Sind die drei Negative nicht gleichmässig intensiv, so verstärkt man die schwächeren mit Pyrogallol und Silber (s. S. 269).

b. Trockenverfahren.

Die aus dem Silberbad kommenden Eosin-Collodionplatten werden gut mit Wasser abgespült und mit Tannin übergossen. Das Tannin ist nicht, wie beim Aurin, dem Effecte hinderlich. Die Platten sind weniger lichtempfindlich als die mit Glycerin behandelten feuchten Platten. Wahrscheinlich können auch andere Präservativmittel angewendet werden.

Später hat Ch. Cros[3]) Studien über die Classification der Farben und die Mittel, alle Schattirungen durch drei Negative (entsprechend Roth, Gelb, Blau) wiederzugeben, veröffentlicht.

Uns interessirt hier der Theil „Ueber die Einwirkungen des verschieden gefärbten Lichts".

Ch. Cros schreibt:

„Ich beschäftige mich bereits seit geraumer Zeit, photographische Schichten zu finden, welche für Strahlen aller Farben, insbesondere jedoch für orangerothe, grüne und violette empfindlich sind. Um diese Strahlen zu erhalten, benutze ich durchsichtige Wannen, die mit Salzlösungen gefüllt sind, welche das zusammengesetzte Licht sieben (tamisent). — Die Methode, die Schichten herzustellen, theile ich zum ersten Male der Academie mit. Die Schicht wird gebildet aus einem Collodion, das 3 Procent Bromcadmium enthält, und in eine Lösung von 20 Th. Silbernitrat auf 100 Th. Wasser getaucht. Man wäscht sorgfältig die Schicht und taucht sie, um die letzten Antheile des Silbernitrates zu zerlegen, in eine Lösung von Bromkalium (3 Th. Bromkalium, 100 Th. Wasser). Man wäscht wieder, um das letztgenannte Salz vollkommen zu beseitigen. In diesem Zustande kann die Schicht, die kein lösliches Salz mehr enthält, mit den empfindlichsten organischen Substanzen imprägnirt werden, ohne dass bei vollkommen abgehaltenem Licht irgend eine störende Einwirkung erfolgt. — Die Farbstoffe, welche ich erprobte, sind theils alkoholische, theils wässerige Lösungen und wurden unter den unbeständigsten Substanzen, die zu den unechtesten gehören, gewählt. Die alkoholischen Tincturen werden auf die in der oben beschriebenen Weise hergestellte Schicht gegossen. Man wartet einige Augenblicke, indem man die Flüssigkeit auf die ganze Fläche sich ausbreiten lässt, um Zeit zu gewähren, damit der Farbstoff gut an die Schicht sich anlagern kann, hierauf wäscht man mit Wasser, um den Alkohol zu entfernen, bis die Platte nicht mehr fettig aussieht. Die wässerigen Tincturen werden ebenfalls aufgegossen, erfordern jedoch das nachfolgende Waschen nicht und können die Platten unmittelbar exponirt werden. In beiden Fällen wurden die bemerkenswerthesten Resultate erzielt mit den Substanzen, welche den durch das Collodion gleichsam gebildeten Filz färben. Schliesslich entwickelt man das Bild nach jedem beim Trockenprocess verwendbaren Verfahren oder man taucht die Platte in ein 7perc. Silberbad und entwickelt mit Eisenvitriol. — Die versuchten Substanzen waren: 1. die alkoholische Lösung von Chlorophyll (erhalten aus Blättern von Epheu, Spindelbaum, Farnen, Kohl etc.); 2) die alkoholische Lösung von schwarzen Johannisbeeren (Cassis); 3) der Aufguss von Malvenblüthen mit kaltem Wasser (da warmes die Farbe zerstören würde); 4. die alkoholische Tinctur von Safflorroth; 5. die alkoholische Tinctur von Curcuma; 6. das Hämoglobin oder die wässerige Flüssigkeit von Ochsenblutkuchen. — Durch eine Wanne, welche eine orangerothe Flüssigkeit aus einer Lösung von Chlorcobalt und Kaliumbichromat enthält, wodurch die blauen Strahlen aufgehalten und nur das orangerothe Licht durchgelassen werden, erhält man Bilder und Platten, die mit Chlorophyll oder mit Cassis oder mit Malve oder auch endlich mit Curcuma gefärbt werden. — Wenn das Modell aus drei Flaschen besteht, welche je eine gelbe, rothe und blaue Flüssigkeit enthalten, wird das von dem Negativ erhaltene Positiv für die gelbe und rothe Flüssigkeit das Ansehen von reinem Wasser zeigen, für die blaue Flüssigkeit das einer schwarzen Flüssigkeit. — Durch eine Wanne, welche die grüne gesättigte Lösung von Nickelnitrat enthielt, gaben das Safflorroth, das Hämoglobin und die Curcuma positive Bilder, auf denen die rothe

3) Compt. rendus. Bd. 88, Nr. 3, S. 119; Nr. 8, S. 378. Phot. Corresp. 1879. S. 107.

Flüssigkeit schwarz, die gelbe und blaue farblos erscheinen. Dieses Resultat wird dadurch hervorgerufen, dass die Lösung des Nickelnitrates die rothen Strahlen aufhält. — Durch eine mit der violettblauen Lösung von Kupfersulphat-Ammoniak gefüllte Wanne, wodurch die gelben Strahlen aufgehalten werden, wurde nur Curcuma versucht und wurden sehr schöne Positive erhalten, auf welchen die gelbe Flüssigkeit schwarz erschien, hingegen die rothe und die blaue farblos. — Alle diese Versuche wurden mit Schichten von reinem Bromsilber angestellt. Ich muss bemerken, dass ich vor einigen Jahren ähnliche Versuche mit Jodsilber anstellte und dass letztere Verbindung sich in einer dem Bromsilber vollkommen vergleichbaren Weise verhalten hat."

„Desains veranlasste mich, nachdem er von den vorher angeführten Resultaten Kenntniss erhalten hatte, die früher erwähnten Substanzen vom spectroscopischen Standpunkte zu untersuchen. Gemeinschaftlich arbeitend, beobachteten wir, dass das directe Spectrum der Drummond'schen Lampe auf die mit Malven- oder Cassistinctur sensibilisirte Platte in dem ganzen mittleren Grün gänzlich wirkungslos ist, dass hingegen die rothen und violetten Enden sehr wirksam sind. Beim Safflorroth ist hingegen dieser mittlere Theil der wirksamste. Beim Chlorophyll findet in der ganzen Ausdehnung des sichtbaren Spectrum und selbst über dasselbe eine Einwirkung statt, doch lassen sich mehrere Maxima und Minima deutlich wahrnehmen."

Die Vorlage dieser Mittheilung begleitete Edm. Becquerel mit einigen Bemerkungen, die dahin gehen, dass bereits erkannt wurde, wie durch Einverleibung von verschiedenen Farbstoffen in das bromirte oder jodirte Collodion, die Ausdehnung der Zone, die im Lichtspectrum einen Eindruck erhält, geändert wird und dass die empfindliche Schicht unmittelbar Eindrücke von den rothen, gelben und grünen Strahlen erhalten kann nach der Beschaffenheit des Farbstoffes. Becquerel verweist auf Vogel's Versuche mit Corallin und Anilingrün und auf seine eigenen Untersuchungen mit Chlorophyll (Compt. rendus. Bd. 79, S. 185. Bullet. de la soc. franç. de Phot. Bd. 20, p. 233). Die letztgenannte Substanz dem bromirten und selbst dem jodirten Collodion zugesetzt, verschaffte Becquerel selbst eine Einwirkung des wenigst brechbaren Theiles des Sonnenspectrum vom Ende *A* des Roth mit der bemerkenswerthen Eigenthümlichkeit, die in der im Jahre 1875 der Academie vorgelegten Abhandlung angedeutet wurde, dass vier Maxima der Einwirkung im Roth, Orange und Gelb vorhanden sind, die den Absorptionsstreifen einer Lösung des Chlorophylls entsprechen, wenn letztere in die Bahn eines Sonnenlichtstrahles eingesetzt wird, welcher durch ein Spectroscop analysirt wird. Becquerel hat sich besonders dem Studium der Einwirkungen gewidmet, welche das Chlorophyll in Gegenwart des Bromsilbers hervorbringt, denn die genaue Uebereinstimmung der wirksamen Partieen des Spectrums auf die durch Chlorophyll gefärbten empfindlichen Substanzen mit den Absorptionsstreifen, welche dasselbe hervorbringt, scheint zu zeigen, dass der Farbstoff, welcher, wenn auch in sehr dünner Schicht, der empfindlichen Substanz anhaftet, mit letzterer einen Körper bildet und ihm die specielle Wirksamkeit mittheilt, welche er selbst auf das Licht ausübt; die empfindliche Verbindung scheint also die absorbirenden Eigenschaften des Farbstoffes, der an ihr haftet, zu gewinnen, eine wichtige Thatsache, deren Folgen unter verschiedenen Verhältnissen nachgewiesen wurden. Anderseits ermöglichen diese Wirkungen die Herstellung von Bildern des Sonnenspectrum mit den feinsten Linien vom Roth bis über das Violet, aber man kommt wohl nicht über das Roth hinaus.

Im Jahre 1884 gab H. W. Vogel in den „Photographischen Mittheilungen" nach seinen eigenen Versuchen Vorschriften, wie man mit Bromcollodion und Eosin bedeutende Empfindlichkeit für Gelb und Grün erreichen könne, so dass sich auf diese Weise orthochromatische Photographien von Gemälden etc. herstellen lassen.

„Nach dem von mir zuerst nachgewiesenen Princip, schreibt Vogel, kann man diese Empfindlichkeit für Grün, Gelb und Roth steigern durch Zusatz von Stoffen, welche diese Strahlen absorbiren. Die grosse Mehrzahl dieser Stoffe wirkt am besten auf Collodion-Trockenplatten, verhältnissmässig nur wenige eignen sich für das nasse Verfahren. Hierher gehören die unter dem Namen Eosine bekannten Farbstoffe. Im Handel existiren namentlich zwei Nummern von Eosinen: das Eosin Gelbstich und Eosin Blaustich, ausserdem methylirte, chlorirte und nitrirte Producte, die ich sämmtlich untersucht habe."

„Ausser diesen Stoffen hat sich Cyanosin als ein für nasse Platten sehr wirksamer Gelbsensibilisator ergeben. Derselbe ist sogar den Eosinen dadurch überlegen, dass sein Absorptionsstreifen mehr nach Roth des Spectrums hin liegt, und in Folge dessen nicht nur eine Gelbgrünempfindlichkeit (wie bei Eosin) sondern auch eine Orangeempfindlichkeit veranlasst wird. Probirt man diese Farbstoffe auf Gelatine- resp. Collodion-Trockenplatten, so bemerkt man bald, dass erstere für Spectrumgelb höchstens doppelt so empfindlich als für Spectrumblau gemacht werden können. Dieses würde practisch wenig Vortheile ergeben, denn das Gelb der Pigmente ist im Vergleich zu dem Spectrumgelb so dunkel (s. Th. I dieses Werkes S. 101), dass die Gelbempfindlichkeit die Blauempfindlichkeit funfundzwanzig mal übertreffen muss, um das Pigmentgelb wirklich heller als das Blau wiedergeben zu können. Viel günstigere Resultate ergeben die Collodionplatten. Schon bei den ersten Versuchen gelang es mir, solche Platten herzustellen, die für Gelb acht bis zehn mal empfindlicher waren als für Blau. Es ist daher wohl gerechtfertigt, dass ich bei Verfolgung dieses interessanten Problems (Aufnahme farbiger Körper in den richtigen Tonverhältnissen) mich zunächst dem Collodionverfahren zuwandte."

„Die Wirkung der Farbstoffe hängt nun aber sehr wesentlich von der Zusammensetzung des Collodions ab. Setzt man gewöhnlichem Jodcollodion etwa 5 Procent einer Lösung Eosin oder Cyanosin 1 : 400 zu, so merkt man bei gewöhnlichen Aufnahmen von einer Gelbempfindlichkeit nur wenig. Ich machte deshalb Versuche mit Jodcollodion verschiedenen Bromgehalts und diese ergaben, dass die Gelbempfindlichkeit um so höher steigt, je reicher das Collodion an Bromsalz ist. Dieser Versuch führte von selbst zur Anwendung eines Bromcollodions. Es zeigte sich aber, dass ein geringer Jodgehalt günstig auf dessen Gesammt-Empfindlichkeit wirkt. Ist das Silberbad bereits durch längeren Gebrauch jodsilberhaltig geworden, so schlägt sich in der Platte von selbst eine genügende Menge Jodsilber nieder, so dass man reines Bromcollodion anwenden kann, bei frischen, jodsilberarmen Silberbädern ist es gut, 5 Procent reines Jodcollodion zuzusetzen."

„Im Allgemeinen kann man annehmen, dass die Empfindlichkeit der im jodsilberhaltigen Bade präparirten eosinhaltigen Bromcollodion-Platten für weisses Licht drei mal geringer ist, als die Empfindlichkeit der gewöhnlichen Porträtcollodions."

Recepte von Prof. H. W. Vogel.

1) Farbstofflösung.

„Als Farbstoff wird vorläufig, so lange noch nicht hinreichend reine anderweitige Farbstoffe im Handel sind, Eosin Gelbstich oder Eosin Blaustich empfohlen. Man löst davon $^1/_2$ g unter langem Schütteln in 160 ccm Alkohol von 95°. Ungelöst Bleibendes lässt man absetzen und giesst dann die klare Lösung ab."

2) Collodion.

„Man löst 2 g Bromcadmium in 30 ccm Alkohol, filtrirt und mischt ein Raumtheil des Filtrats mit 3 Raumtheilen neutralem Celloidin-Collodion mit 2 Procent Wolle. Für manchen Zweck ist eine dichtere Schicht vortheilhafter. Man erhält solche durch Auflösen von $2^1/_2$ g Bromcadmium in 30 ccm Alkohol, Filtriren und Mischen (in oben gedachtem Verhältniss) statt mit 2 mit $2^1/_2$procentigem Collodion. Solches Collodion giesst sich etwas schwerer und silbert langsamer. Zu 95 ccm des oben genannten Collodions 2) setzt man 5 ccm Eosinlösung 1) und schüttelt gut. Das Collodion bewahrt man am besten in gelben Flaschen auf und bringt es möglichst wenig ans Tageslicht. Vermehrung des Eosingehaltes hat keine Vermehrung der Gelbempfindlichkeit zur Folge, sondern mindert nur die Gesammtempfindlichkeit der Platte herab. Verminderung des Eosingehaltes vermindert die Gelbempfindlichkeit. Obige Verhältnisse sind durch vielfache Experimente mit verschiedenen Mischungen festgestellt."

Silberbad.

„Crystallisirtes Silbersalz 50 g, Wasser 500 ccm, Jodkaliumlösung (1 : 100) 13 ccm, Eisessig bis zur merklich sauren Reaction (meist genügen 6 Tropfen). Salpetersäure empfiehlt sich nicht zum Ansäuern, weil sie zu stark auf den Farbstoff wirkt. Es muss ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass Eosin durch Säure zerstört und in einen gelben Farbstoff, der die gewünschte Wirkung (Steigerung der Gelbempfindlichkeit) nicht mehr ausübt, verwandelt wird. Daher ist

ein Ueberschuss von Säure zu vermeiden. Mit Rücksicht auf die Gefahr der Verunreinigung, der das Silberbad bei der Unreinheit der gegenwärtig im Handel existirenden Farbstoffe ausgesetzt ist, halte ich es nicht für gerathen, die Farben-Collodionplatten in demselben Bade zu silbern, in welchem man Porträtplatten resp. andere Reproductionsplatten fertigt. Ich bediene mich, um nicht zu viel Bad zu verbrauchen, der horizontalen Schalen, nicht der Cuvetten."

Entwickler, Verstärker, Fixage.

Als solche können die bereits bekannten, im gewöhnlichen nassen Verfahren gebräuchlichen Lösungen dienen. Die Platten behandelt man ebenso wie gewöhnliche nasse Platten und es ist ein Vortheil des Verfahrens, dass es keinerlei operative Aenderungen nöthig macht. Wer das gewöhnliche nasse Verfahren kennt, kann sofort mit dem Farbencollodion arbeiten. Pyroverstärker, Sublimatverstärker, Uran- und Bleiverstärker lassen sich auf diesem ebenso gut, als auf gewöhnlichem Collodion anwenden.

Operationsmanier.

„Die Platten werden am besten gelatinirt[4]). Das Ueberziehen mit Collodion erfolgt wie gewöhnlich, das Silbern dauert jedoch viel länger, da die Bildung des Bromsilbers sehr langsam erfolgt. Es dauert 5 Minuten mindestens. In stärkeren Silberbädern geht es rascher. Vor Beginn der Arbeit ist das Bad auf seine saure Reaction mit Lackmus zu prüfen und eventuell Eisessig zuzusetzen. In Bezug auf Beleuchtung der Dunkelkammer braucht man nicht übermässig ängstlich zu sein. Ich empfehle orangefarbene Lampencylinder. Eosin selbst macht das Collodion nur wenig rothempfindlich. Hält man die Platte möglichst beschattet, so kann auch gelbes Licht zur Erleuchtung der Dunkelkammer dienen. Ich pflege die Platte, wenn ich sie dem freien gelben Licht aussetzen muss, möglichst so zu halten, dass sie die Kante dem Lichte zukehrt; dann ist eine Gefahr nicht zu befürchten."

Exposition.

„Wie schon oben erwähnt, ist die Empfindlichkeit der Eosin-Bromplatten etwa $^1/_3$ der Empfindlichkeit gewöhnlicher Jod-Collodionplatten. Danach kann man die Expositionszeit abmessen. Will man aber die Wirkung des Blau noch stärker herabmindern, so muss man zu gelben Scheiben greifen. Bei der Wahl derselben ist Vorsicht nöthig."

„Nur durch Spiegelgläser erhält man tadellos scharfe Bilder. Sehr wichtig ist nun die richtige Nüance der gelben Spiegelscheiben. Zu dunkle verlängern die Exposition bedeutend, zu helle mindern das Blau zu wenig herab. Nun ist aber keineswegs gesagt, dass jedes Bild durch gelbe Spiegel aufgenommen werden müsse. Es giebt in der That Bilder, welche sich frei aufgenommen am günstigsten photographiren. Wer mit farbigen Bildern viel umgeht, wird es einem Bilde bald ansehen lernen, ob es frei oder mit gelber Scheibe aufzunehmen ist. Eventuell orientiren hier einige Versuche. Stets ist aber zu bemerken, dass die gelbe Spiegeltafel die Expositionszeit verlängert (oft um das Dreifache), da selbst die besten gelben Tafeln nicht blos blaues, sondern auch theilweise gelbes Licht verschlucken. Ich pflege bei Aufnahmen mit Farben-Collodion mich des Aplanats zu bedienen, der selbst bei voller Oeffnung ein hinreichend scharf ausgearbeitetes Bild aufzunehmen gestattet. Bei langen Expositionen empfiehlt sich eine Cassette, welche das Vorsetzen einer Spiegelscheibe (hier kann eventuell gleich eine gelbe genommen werden) vor der Platte gestattet, um deren Eintrocknen zu verhüten."

Das zweite Silberbad.

„Die Platten würden nach der Exposition wie jede andere nasse entwickelt werden können, wenn nicht durch die in den meisten Farbstoffen steckenden Unreinheiten das Bad stark afficirt würde und in Folge dessen die sogenannten orga-

4) Man löst 1 g Gelatine in 300 g warmem Wasser, filtrirt und setzt nach dem Erkalten 6 ccm filtrirte, kalt bereitete Chromalaunlösung 1 : 50 zu. Die Platten werden gut gesäuert, gewaschen, in eine Schale mit destillirtem Wasser gelegt und dann zweimal mit der Gelatinelösung übergossen. Der erste Aufguss dient zur Verdrängung des Wassers. Der Ablauf wird nicht gesammelt. Man operirt am besten in einem nicht zu kalten Raum.

nischen Badefehler sich nach der Silberung einiger Platten bemerklich machten. Diese bestehen theils in sichelförmigen Streifen, die vom Rande nach der Mitte zulaufen. Letztere stören oft mehr als erstere; sie sind allerdings zu vermeiden oder doch zu vermindern durch tüchtiges Bewegen der Platte im Bade. Ist aber das Bad sehr stark durch organische Stoffe afficirt, so bleibt als Hilfsmittel, um die Wirkungen solcher Verunreinigungen zu vermeiden, nur das zweite Bad übrig, das man Entwickelungsbad nennen kann. Man taucht die Platte nach dem Belichten, vor dem Entwickeln in folgendes Bad: Silbersalz 50 g, Wasser 500 g, Salpetersäure (1,22 spec. Gew.) 4 bis 8 Tropfen. Hierin wird die Platte tüchtig 2 Minuten bewegt, das anhängende verunreinigte Silber wird dadurch herabgespült, das Eosin durch die Gegenwart der starken Salpetersäure zersetzt. Nachher kann die Entwickelung ohne Gefahr der oben erwähnten Fehler vorgenommen werden. Mit der Zeit wird natürlich das Entwickelungsbad verunreinigt, dann nimmt man es als Sensibilisirungsbad, nachdem man es neutralisirt und durch Eisessig wieder angesäuert hat. Auch bei diesem Bade muss man vor dem Arbeiten die saure Reaction mit Lackmuspapier prüfen."

Die Entwickelung.

„Die Platten werden in der Regel mit dem gewöhnlichen Eisenentwickler für den nassen Process entwickelt; aber mit gleichem Erfolge lässt sich der alkalische Entwickler anwenden und hat dieser sogar den Vortheil, bei organischen Verunreinigungen weniger Flecke zu zeigen, als der saure. Zur alkalischen Entwickelung wendet man nur ein Silberbad an. Man wäscht die exponirte Platte erst mit destillirtem Wasser, dann unter dem Hahn, circa 5 Minuten, dann wieder mit destillirtem Wasser, dann entwickelt man sie, am besten in Schale, mit folgender Lösung: 2 ccm kohlensaure Ammonlösung 1 : 6, $^1/_2$ ccm Bromkaliumlösung 1 : 4, 1 ccm Pyrogalluslösung (alkoholisch) 1 : 10, 30 ccm Wasser. Bei zu kurzer Exposition kann man die Menge des kohlensauren Ammons (dasselbe muss frisch im glasigen Zustande gelöst sein) vermehren."

Vorsichtsmassregeln.

1. Zu dem Silberbade Nr. 1 (Sensibilisirungsbad) sind 2 bis 3 Procent Alkohol zuzusetzen; dadurch vermeidet man die sichelförmigen Streifen, die entstehen, weil Farbencollodion das Silberbad stärker abstösst, als gewöhnliches Collodion.

2. Belichtet man ohne gelbe Scheibe, so genügt für Farbencollodion meist die doppelte Expositionszeit von gewöhnlichem Jodcollodion.

3. Beim Belichten durch helle gelbe Scheibe ist etwa die fünffache Expositionszeit von nassem Jodcollodion nöthig.

4. Da Eosin alkalisch ist und die Silberbäder neutralisirt, da ferner leicht durch dasselbe störende organische Substanzen in das Bad gelangen, so ist vor jeder Arbeit Prüfung beider Bäder nöthig: Man versetzt sie mit einem Tropfen übermangansaurer Kalilösung 1 : 100; verschwindet die Rosafarbe desselben sogleich, so setzt man noch einen zweiten Tropfen hinzu, event. einen dritten, bis die Rosafarbe 1 Minute stehen bleibt."

„Dann prüft man mit Lackmus und säuert event. an, entweder mit Eisessig (Bad 1) oder mit Salpetersäure (Bad 2). In Bezug auf das zweite Bad ist noch zu bemerken, dass dasselbe denselben Jodkaliumzusatz erhält, wie das erste."

„Meinen Schülern, die bereits mit dem Farbenprocess technisch arbeiten, passirte es, dass sie oft dicke Schleier erhielten und ganz eigenthümliche Körner mit Kometenschweifen, die geradezu erschreckend wirkten. Mit 3 Tropfen übermangansaurem Kali und ein paar Tropfen Säure war dem Fehler bei frischen Bädern binnen wenigen Minuten abgeholfen und wurden dann tadellos reine Platten erzielt."

Die Restauration der Silberbäder.

„Durch die Farbstoffe gelangen organische Verunreinigungen in die Silberbäder, welche schwerer entfernbar sind, als diejenigen, mit welchen man sonst in der Photographie zu kämpfen hat. Um sie unschädlich zu machen, genügt schliesslich kalte Behandlung mit übermangansaurem Kali nicht mehr. Man muss die Bäder in einer Kochporzellanschale zum Sieden erhitzen und dann übermangansaure Kalilösung 1 : 50 hinzutröpfeln."

Ives[5]) übergiesst frische zerschnittene Wintergrünblätter[6]) mit Alkohol und erwärmt 20 Minuten ganz gelinde; diese Lösung hält sich im Finstern mehrere Wochen (getrocknete Blätter sind nicht so gut). Zur Emulsion benutzt er einen dem Chardon'schen ähnlichen Process (s. S. 259). Ives überzieht die Platten mit Emulsion, bedeckt sie nach dem Erstarren eine Minute lang mit Chlorophylllösung, wäscht mit Wasser und exponirt nass. Wenn nöthig, dämpft er das Blau der Bilder, indem er eine Glaswanne mit einer Lösung von doppelt chromsaurem Kali (1 : 1000) 1 cm dick füllt. Mit Chlorophyll gefärbte Platten geben Roth besser als solche mit Eosin. Färben der Collodion-Emulsion selbst mit Chlorophyll oder Eosin gab nicht so gute Resultate.

Ives theilte später mit[7]), dass Wintergrünblätter-Auszug[8]) mit Blättern und etwas Zinkstaub hingestellt nach 6 Wochen gerade so wie frisch wirkt, wogegen eine zwei Monate alte Lösung ohne Zink 2 bis 3 mal längere Exposition erfordert und dem Bromsilber nicht mehr dieselbe Rothempfindlichkeit ertheilte. Nach Ives sollen Auszüge von schwarzem Thee Bromsilber-Collodion-Platten farbenempfindlicher für Gelb ähnlich wie Eosin machen, aber längere Exposition erfordern. Er glaubt, dass nicht die Farbe wirkt, sondern der chemische Charakter des Bromsilbers verändert wird.

Zenger photographirte die Corona der Sonne und das Sonnenspectrum mit gutem Erfolge auf Bromsilber-Collodion, welches mit Chlorophyll gefärbt war[9]).

5) Phot. Mitth. 1884. Bd. 21, S. 221 und 233.

6) Viele Journale übersetzten Myrthenblätter; vergl. die Notiz weiter unten Anmerk. 8.

7) Phot. News. 1884. S. 819.

8) Ives nimmt Blätter von Vinca minor, englisch Blue-myrtle oder Periwinkle.

9) Phot. Corresp. 1885. S. 19 nach der viel älteren Original-Abhandlung in „Comptes rendus".

FÜNFUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

VERFAHREN AUF GLAS ODER PAPIER MITTELST CHLORSILBER-COLLODION.

I. Allgemeine Bemerkungen über die Geschichte und Eigenschaften von Chlorsilber-Collodion.

Zur Erzeugung von Diapositiven auf Opalglas etc. mittelst Chlorsilber arbeitete man vor der Entdeckung des Simpson'schen Chlorsilber-Collodions in der Weise, dass man wie z. B. Forrest empfahl, Collodion mit Chlor ammonium sättigte, auf Glas auftrug, in einem neutralen Silberbade sensibilisirte und nach dem Waschen mit einer Lösung von Gelatine (1 bis 2 Theile) und Honig ($^1/_2$ Theil) in Wasser (48 Theile) nebst einigen Tropfen Ammoniak übergoss. Die getrocknete Platte wurde wie ein Albuminpapier bis zum Entstehen eines kräftigen Bildes exponirt, gewaschen, im Goldbad getont und fixirt[1]). Vergl. auch über Gaudin S. 218.

G. Wharton Simpson erfand 1865 das Verfahren mit Chlorsilber-Collodion und benutzte es zum Copiren auf Papier, Malerleinwand und Milchglas, der Process wurde nach ihm „Simpsonotopie“ genannt. Simpson löste $1^1/_2$ Th. Chlorcalcium und $7^1/_2$ Th. Silbernitrat pro 480 Th. Collodion; er hatte auch Chlorstrontium versucht[2]). Cooper empfahl Chlormagnesium[3]). Simpson mischte in einer spätern Vorschrift im selben Jahre 1 Th. Citronensäure, 2 Th. Chlorstrontium, $7^1/_2$ Th. Silbernitrat auf 480 Th. Collodion; die Vermehrung des Chlorides verhindert die Neigung zu krystallisiren[4]). Kuhns[5]) nahm Chlorcadmium, Citronensäure und Urannitrat und Worthley[6]) Salzsäure statt eines Chlorsalzes, um einen feineren Niederschlag zu erzielen.

Von den verschiedenen Chlorsalzen hat sich wegen seiner leichten Löslichkeit in Aetheralkohol am besten Chlormagnesium neben Chlorcalcium (welches letztere aber das Collodion dünnflüssig macht) bewährt. Gleichfalls sehr gut löslich, aber viel theurer ist das 1867 von Liesegang[7]) empfohlene und verwendete Chlorlithium, während er 1884 wieder Chlorstrontium empfahl[8]).

1) Humphrey's Phot. Journ. 1859. Bd. 9, S. 124 und 141; aus Phot. Notes.
2) Phot. News. 1865. Phot. Archiv. 1865. S. 141 u. ff.
3) Phot. Archiv. 1865. S. 137.
4) Phot. Archiv. 1865. S. 269.
5) Phot. Archiv. 1866. S. 55.
6) Phot. Archiv. 1868. S. 222.
7) Phot. Archiv. 1867. S. 53.
8) Photographischer Almanach für 1885. S. 87.

Verschiedene Chlorsalze geben den Bildern verschiedene Farbennuancen. Chlormagnesium gibt nach Constant[9]) mehr graue Töne, Chlorcalcium braune, Chlorcadmium violettschwarze, Chlorstrontium ein lebhaftes Sepia, Chlorlithium eine rosige Lackfarbe, was Spiller bestätigt[10]).

Monckhoven benutzte als Chlorid das leicht lösliche salzsaure Cinchonin, welches aber von Clément Sans[11]) als ungünstig erklärt und von ersterem selbst später aufgegeben wurde.

Die zugesetzte Säure beeinflusst die Farbe des Bildes. Citronensäure gibt röthliche Färbung, Bernsteinsäure und Phosphorsäure machen es schmutzig braun, Weinsäure gibt einen sehr brillanten Ton. Meistens wird Citronensäure benutzt, jedoch soll nach Liesegang[12]) Weinsäure brillantere Diapositive geben; für Collodionpapierbilder empfiehlt jedoch Liesegang Citronensäure.

Die Citronensäure bildet mit Silbernitrat immer eine mehr oder weniger bedeutende Ausscheidung von schwer löslichem citronensaurem Silberoxyd; dieser Körper bildet sich in noch grösserer Menge, wenn Salze der Citronensäure (z. B. Ammoniaksalz) zugegen sind. Das citronensaure Silberoxyd begünstigt das Entstehen kräftiger Copien.

Haack[13]), Monckhoven (s. u.) und in neuerer Zeit Abney (s. u.) fügen zum Chlorsilber-Collodion neben Citronensäure noch Ammoniak zu, wodurch durch Wechselwirkung mit dem überschüssigen Silbernitrat neben Chlorsilber reichlich citronensaures Silberoxyd entsteht.

Nach Simpson machen 2 bis 3 Theile reiner Toilettenseife in 30 Th. Chlorsilber-Collodion dasselbe viermal empfindlicher[14]).

Constant[15]), Monckhoven (s. u. S. 291) u. A. fanden, dass Chlorsilber-Collodion auf Glas oder Papier viel kräftiger wirkt, wenn man es zuvor den Dämpfen von Ammoniak aussetzt; kohlensaures Ammoniak wirkt ähnlich. Die günstige Wirkung ist jener der Ammoniakräucherung auf gesilbertem Albuminpapier ähnlich.

Bald nach dem Bekanntwerden der „Simpsonotypie“ fand man[16]), dass kurz belichtete Chlorsilber-Copien mit Gallussäure oder anderen schwachen Entwicklern entwickelt werden können, z. B. gibt ein Entwickler von 400 Th. Wasser, 4 Th. Gallussäure und 1 Th. Citronensäure schön bläulich schwarze Bilder. Zusatz von Bleizucker wirkt beschleunigend. Towler entwickelte mit 3 Th. Bleizucker, 6 Th. Gallussäure und 480 Th. Wasser. Man kann zu diesem Entwickler mit Vortheil 2 bis 5 Th. Essigsäure, bis sich der entstandene Niederschlag auflöst, zusetzen; einige Tropfen Silberlösung in diesem Entwickler bewirken eine Verstärkung des Bildes. Zu schwache Bilder können auch mit Pyro-Citronensäure und Silbernitrat verstärkt werden (s. S. 269).

Das Chlorsilber-Collodion wird fast immer ungewaschen verwendet, indem die vorhandenen löslichen Silbersalze (citronensaures und salpetersaures Salz) nothwendig zur Erzielung von Intensität sind.

Die darin enthaltenen (durch Doppelzersetzung entstandenen) löslichen

9) Phot. Archiv. 1869. S. 203.
10) Phot. Archiv. 1870. S. 111. Journ. Phot. Society.
11) Bull. Soc. franç. 1873. S. 41. Phot. News. 1873. S. 147.
12) Phot. Archiv. 1867. S. 54. Liesegang, Der Silberdruck. 1884.
13) Phot. Corresp. 1869. S. 62.
14) Phot. Mitth. Bd. 4, S. 288.
15) Phot. Archiv. 1869. S. 202.
16) Phot. Archiv. 1866. S. 363.

Salze, z. B. salpetersaure Magnesia, Strontian etc. bewirken aber leicht Störungen durch Auskrystallisiren oder Feuchtwerden der Schicht.

Ein Albumin- oder Gelatine-Unterguss der Glasplatten, worauf man das Chlorsilber-Collodion giesst, ist sehr wichtig, weil dadurch ein Theil der krystallisirenden Salze hineingezogen und am Auswittern verhindert wird.

Für Bilder auf Opalgläsern zieht Liébert einen Gelatine-Unterguss dem Albumin vor. Er löst 2 g Chlorstrontium, 25 g Gelatine, 1000 ccm Wasser, filtrirt durch Papier, trägt warm auf die matte Seite des erwärmten Opalglases auf und lässt den Ueberschuss durch starkes Neigen der Platte ablaufen; es bleibt eine sehr dünne Schicht zurück. Nach dem Trocknen giesst man das Chlorsilber-Collodion auf. Dieser Unterguss soll reinere Schichten als Eiweiss geben[17]).

Ist die mit Chlorsilber-Collodion bedeckte Glasplatte nicht völlig trocken (was wegen der in demselben enthaltenen zerfliesslichen Salze leicht möglich ist), so klebt die Schicht an die Matrize und wird stellenweise herausgerissen. Man soll die Platte dann am Feuer oder neben einem Ofen trocknen und die dicken Collodionränder entfernen.

Die Chlorsilberplatten werden so lange im Copirrahmen exponirt, bis das Bild kräftig erscheint, dann gewaschen und in einem Goldbad getont; man kann hierzu dieselben Goldbäder (mit essigsaurem Natron, phosphorsaurem Natron etc.) wie im gewöhnlichen Verfahren mit Eiweisspapier verwenden, verdünnt sie aber gewöhnlich stark mit 5 bis 10fachem Volum Wasser, damit sie nicht zu energisch wirken; beliebt ist das Schwefelcyan-Goldbad (s. u. S. 297).

Auch Platinchlorid und Iridiumchlorid wurden zum Tonen verwendet[18]).

Das Chlorsilber-Collodion-Verfahren wird zur Herstellung von Glasdiapositiven (für Vergrösserungen, ferner zu Opalglas-, Sciopticon-Bildern etc.) verwendet, ferner zu Papierpositiven, welche entweder sofort verwendet werden oder von welchen das Collodionbild auf eine andere Fläche (Glas, Porcellan etc.) übertragen wird.

Ueber die Wirkung des Sonnenspectrums auf Chlorsilber-Collodion s. Heft 9.

II. Erzeugung von Copien mittelst Chlorsilber-Collodion auf Glas ohne Entwickelung.

Man bedeckt die vorher gut albuminirten oder gelatinirten Gläser mit (meistens ungewaschenem) Chlorsilber-Collodion, exponirt die völlig trockene Platte im Copirrahmen, bis ein kräftiges Bild sichtbar ist, und vergoldet und fixirt dann.

Auf diese Weise erhält man schöne transparente Opalglasbilder, Positive für die Laterna magica, Stereoscopbilder; ferner Positive zu Vergrösserungen etc.

Altmann aus Wien nahm 1870 ein Patent zur Herstellung von Bildern auf Wachsplatten, welche mit Firniss, dann mit Gelatine und Chlorsilber-Collodion bedeckt waren[19]).

Bilder auf Elfenbein können durch Aufgiessen von Chlorsilber-Collodion direct auf Elfenbein (Simpson[20]) hergestellt werden; oder man

17) Liébert, La Photographie en Amerique. 1878. S. 240.
18) Abney, Yearbook of Phot. 1876. S. 39.
19) Phot. News. 1873. S. 17.
20) Phot. News. 1868. Phot. Archiv. 1868. S. 308.

polirt das Elfenbein zuerst mit Zinnasche und Waschleder, taucht in dünnen Spirituslack, trocknet und überzieht mit 1 Th. Zucker, 2 Th. Gelatine und 16 Th. Wasser und dann mit Chlorsilber-Collodion (Duncan[21]).

Eine verlässliche Vorschrift zur Darstellung von Chlorsilber-Collodion gab Monckhoven[22]) an:

1. Man löst 5 g krystallisirtes Chlormagnesium in 500 ccm heissem Alkohol, filtrirt und lässt erkalten.

2. In einer anderen Flasche werden 3 g Collodionwolle, 100 ccm der vorigen Lösung (1.) eingetragen und allmählig 100 ccm Aether zugesetzt gelöst. Man lässt dann dieses Collodion 2 bis 4 Wochen absetzen; es hält sich gut.

3. Es wird 8 g Silbernitrat in 8 ccm Wasser und 200 ccm Alkohol, filtrirt, lässt ziemlich erkalten und fügt 6 g Collodionwolle und 200 ccm Aether zu; dieses „Silbercollodion" lässt man 8 Tage absetzen und benutzt die obere klare Flüssigkeit (etwaige bräunliche Färbung schadet nicht).

4. Schliesslich wird 18 g Citronensäure in 18 ccm siedendem Wasser gelöst und 162 ccm Alkohol zugesetzt und filtrirt.

Hierauf mischt man in der Dunkelkammer 200 ccm Chlormagnesium-Collodion (2.) und 200 ccm Silber-Collodion (3.), schüttelt und fügt 4 ccm Citronensäure-Lösung (4.) und 8 Tropfen reines Ammoniak zu und schüttelt neuerdings.

Dieses Chlorsilber-Collodion erscheint in der Durchsicht opalartig und nicht milchig, wie die Präparate nach anderen Recepten. Es ist am Tage nach der Präparation verwendbar und hält sich gut. Nach einigen Monaten wird es milchig, lässt Chlorsilber zu Boden fallen und ist dann unbrauchbar.

Die Glasplatte muss gut gereinigt und jedenfalls mit Albuminlösung (1 Th. Eiweiss, 4 Th. Wasser) oder Gelatine überzogen sein (vergl. diese Operation S. 250 und 594).

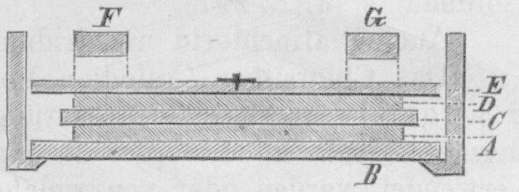

Fig. 156. Copirrahmen für Glaspositive.

Die mit Chlorsilber-Collodion überzogenen Platten lässt man im Dunkeln mehrere Stunden lang trocknen und hält sie nöthigenfalls einige Minuten an einen warmen Ofen. Sie erscheinen dann schwach trübe und man glaubt kaum, dass solche dünne Schichten kräftige Copien geben; trotzdem ist dies der Fall. Die überzogenen Platten halten sich sehr lange. Jedenfalls müssen sie völlig trocken sein (s. S. 294).

Will man sich dieser Chlorsilber-Collodion-Platten bedienen, so setzt man sie in einem Holzkasten Ammoniakdämpfen aus; man stellt nämlich am Boden eine Tasse mit 20 bis 30 g gepulvertem kohlensaurem Ammoniak auf, welches man mit gebranntem Kalk gemischt hat und legt die Platte in einiger Entfernung (10 cm) darüber. Nach 5 Minuten langer Ammoniak-Räucherung legt man die Platte in den Copirrahmen und exponirt sofort; lässt man längere Zeit verstreichen, so muss man neuerdings räuchern.

Die Wirkung der Ammoniak-Räucherung ist überraschend. Ohne dieselbe mangelt dem Bilde Kraft und es solarisirt. Die Schwärzen werden dann metallisch und olivenfarbig und es fehlt die Brillanz. Das Ammoniak hindert dies.

Um gute Schärfe der Copie zu bekommen wendet man folgenden Copirrahmen (Fig. 156) an:

21) Phot. News. 1868. Phot. Archiv. 1868. S. 308.
22) Monckhoven, Traité de Photographie. 1880. S. 174.

Ueber das dicke Glas *B* des Copirrahmens legt man das zu copirende Negativ *A*, die Schicht nach unten; darauf kommt die Chlorsilber-Collodion-Platte zu liegen. Ein dickes Stück Filz *D* von der Grösse des zu copirenden Negatives (eher kleiner, niemals grösser) wird daraufgelegt und schliesslich der Deckel *E* des Rahmens, den die Federn *FG* anpressen. Mit dem gewöhnlichen Copirrahmen ohne Filzanlage wird ein zu starker Druck auf die Ränder der Chlorsilberplatte geübt und das Bild in der Mitte niemals scharf.

Zum Copiren der Chlorsilber-Collodion-Platten sind specielle Rahmen construirt worden, die das Nachsehen gestatten. Man kann z. B. sowohl das Negativ als die collodionirte Glasplatte durch zwei Holzschrauben in ihrer Lage festhalten (Fig. 157), damit man während des Copirens den Rahmen öffnen kann, ohne dass die beiden Platten sich verschieben (Liesegang).

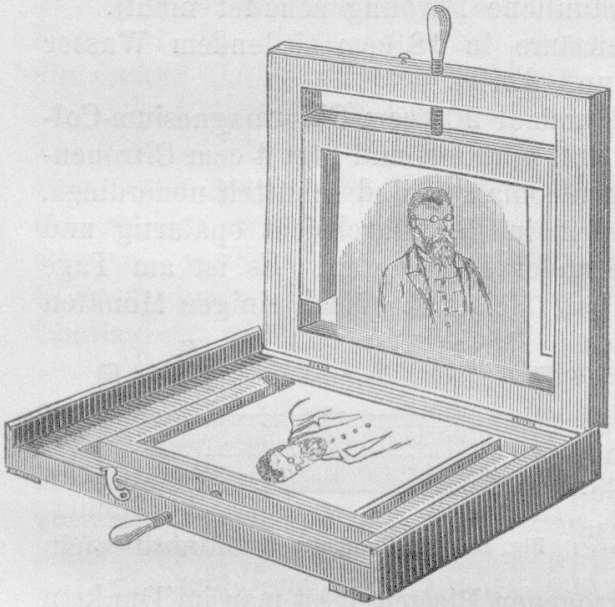

Fig. 157.

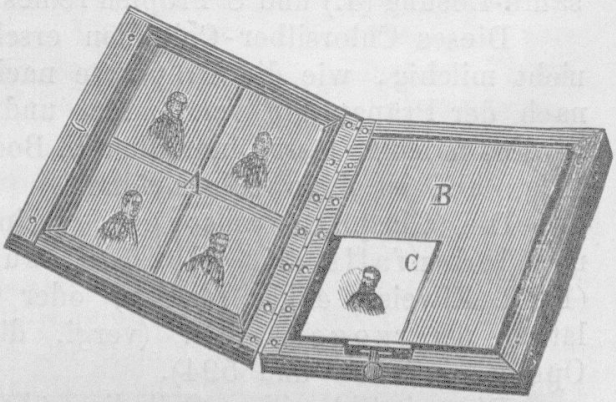

Fig. 158.

Copirrahmen für Glaspositive.

Liébert[23]) gibt dem Copirrahmen die Form von 158, nämlich zum Auseinanderklappen; die Matrize *A* befindet sich in einem Rahmen. Sind auf einer Platte mehrere Bilder, wovon man nur eins auf Opalglas copiren will, so legt man ein Blech *B* ein, welches etwas dünner als das Opalglas ist und einen Ausschnitt für das Opalglas *C* hat. Negativ und Glas sind so festgehalten, dass sie sich seitlich nicht verschieben können. Eine Feder am hinteren Theil des Copirrahmens drückt beide Gläser an einander.

Einfacher ist es noch, wenn man die Chlorsilber-Collodion-Platte auf das Negativ legt und an die vier Ecken Klümpchen Wachs anknetet, so dass man die Platte fortnehmen und dann wieder genau an denselben Ort anlegen kann (Liesegang).

Häufig ist der Druck der Stahlfedern an der Rückwand der gewöhnlichen Copirrahmen zu stark, sobald man dicke Glasplatten einlegt; diese werden dann bei der geringsten Unebenheit zerbrochen. Man nimmt deshalb die Stahlfedern weg und legt Holzkeile oder Leinwandballen ein. Copir-

23) Liébert, La Photographie en Amerique. 1878. S. 241.

rahmen mit Schrauben statt Stahlfedern sind sicherer, wie z. B. bei Prof. Pohl's Anordnung[24]) (Fig. 159). Der Holzrahmen *abcd* enthält vorne eine Glasplatte und an der Rückwand das Brett *eff*. Zwei Leisten *ghik* enthalten die Holzschrauben; sie werden niedergedrückt, durch eiserne Vorreiber festgehalten und durch die Holzschrauben mässig angedrückt.

Der Copirrahmen wird dem Tages- oder Sonnenlicht wie bei Albuminpapiercopien ausgesetzt, bis das Bild sehr kräftig erschienen ist.

Im Allgemeinen werden die Copien im zerstreuten Tageslicht schöner als in der Sonne. Drückt man auf Milchglas, so copirt man doppelt so lange als für Eiweisspapier, für Transparentbilder auf Glas noch länger.

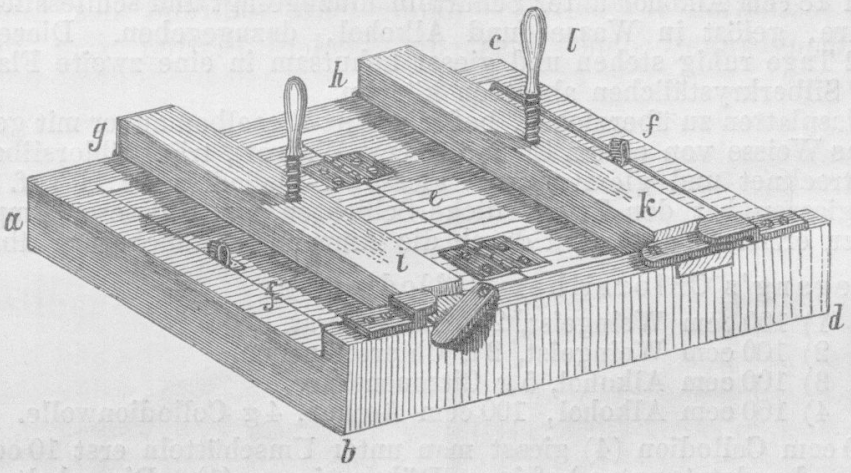

Fig. 159. Copirrahmen.

Hierauf legt man die Platte direct in folgendes Goldbad (Monckhoven, Liébert u. A.): 1000 Th. Wasser, 15 Th. Schwefelcyanammonium, 1 Th. Hyposulfit, wozu 1 g Chlorgoldkalium gelöst in 10 ccm Wasser allmälig gegeben werden; die Mischung ist anfangs roth, entfärbt sich aber nach 2 bis 3 Stunden; sie ist lange haltbar und genügt für viele Bilder.

Nach Geymet[25]) erhält man schwarzblaue Töne mit 1000 Th. Wasser, 20 Th. Schwefelcyanammonium, 1 Th. Chlorgoldnatrium. — Mehr rothe Töne mit 1000 Th. Wasser, 120 Th. Fixirnatron, 60 Th. Kochsalz und 1 Th. Chlorgoldnatrium.

Man lässt die Platte im Bade 2 bis 10 Minuten, je nachdem man eine weniger oder stärkere blaue Färbung wünscht; im Sommer geht das Färben rascher vor sich. Die Platte wird dann in Fixirnatron (1 : 10 oder 1 : 30) gelegt[26]), gut gewaschen und getrocknet.

Das Aussehen der trockenen Copie ist braun oder bläulich, je nach der Stärke der Färbung im Goldbade. In allen Fällen ist das Bild schön transparent, selbst in den Schwärzen und ausgezeichnet für Vergrösserungen geeignet.

Selbstverständlich firnisst man die Bilder mit „Negativlack" vor dem Gebrauche.

24) Sitzungsbericht der Akad. der Wissensch. in Wien. 1855. Bd. 22, S. 291.
25) Phot. Archiv. 1878. S. 60.
26) Liesegang empfahl 1884 die Chlorsilber-Collodionbilder durch Eintauchen in gesättigte Kochsalzlösung während 5 Minuten zu fixiren. Der Vortheil soll sein, dass die Bilder nicht angefressen werden, dass man sie nur wenig überzucopiren und sehr schwach zu vergolden braucht. (Phot. Archiv. 1884. S. 315.)

Nach Liesegang ist das Lackiren der Chlorsilber-Glasbilder unbedingt nothwendig, da die Bilder sonst mit der Zeit heller werden.

Ost gab in seinen „Wichtigen Enthüllungen im Gebiete der Photographie“ 1869[27]) folgende Vorschriften für Chlorsilber-Collodion:

Chlorsilbercollodion Nr. I: In 500 g Rohcollodion ($1^1/_2$ bis 2 Procent Pyroxylin enthaltend) werden 5,5 g kryst. Chlormagnesium gelöst und eine Lösung von 13 g Silbernitrat in 17 ccm Wasser, welche hierauf mit 17 ccm Alkohol vermischt wird, zugesetzt. Man schüttelt heftig und fügt 4,5 g Citronensäure gelöst in 9 ccm Wasser und 9 ccm Alkohol hinzu. — Dies hält sich Wochen lang.

Chlorsilber-Collodion Nr. II wird wie Nr. I bereitet und unterscheidet sich von diesem nur durch das geänderte Verhältniss der Salze. In 600 g Rohcollodion werden 4,2 g Chlormagnesium gelöst, 1,8 g Silbernitrat gelöst in 18 ccm Wasser und 18 ccm Alkohol unter Schütteln hinzugefügt und schliesslich noch 4,5 g Citronensäure, gelöst in Wasser und Alkohol, dazugegeben. Dieses Collodion lässt man 2 Tage ruhig stehen und giesst behutsam in eine zweite Flasche, damit sich kleine Silberkryställchen absetzen können.

Um Glasplatten zu überziehen, bedeckt Ost dieselben zuvor mit geschlagenem Eiweiss (das Weisse von einem Ei und 15 ccm Wasser), trägt Chlorsilber-Collodion Nr. I auf, trocknet und giesst dann Chlorsilber-Collodion Nr. II auf. Das zweimalige Aufgiessen hat den Zweck dicke Schichten von grösserer Empfindlichkeit und Kraft zu erzielen (dies wird durch die Ammoniak-Räucherung überflüssig).

Liesegang's Chlorsilber-Collodion[28]):

1) 100 ccm Weingeist, 2 g Silbernitrat,
2) 100 ccm Weingeist, 2 g Chlorstrontium,
3) 100 ccm Alkohol, 5 g Citronensäure,
4) 100 ccm Alkohol, 100 ccm Aether, 4 g Collodionwolle.

In 100 ccm Collodion (4) giesst man unter Umschütteln erst 10 ccm (2), dann 10 ccm (3) und zuletzt unter heftigem Rühren 5 ccm (1). Die erhaltene milchige Emulsion bleibt bis zum nächsten Tage stehen.

Goldbad hierzu:

a)	Schwefelcyanammonium	40 g
	Fixirnatron	3 g
	Kohlensaures Natron	1 g
	Wasser	$1^1/_2$ l,
b)	Chlorgold	2 g
	Kreide, einen Theelöffel voll	
	Wasser	$1^1/_2$ l.

Vor dem Gebrauch giesst man gleiche Theile a und b zusammen, stets b in a, nicht umgekehrt.

Oder:	Wasser	1 l
	Fixirnatron	120 g
	Kochsalz	60 g
	Chlorgoldnatrium	1 g.
Oder:	Wasser	1 l
	Essigsaures Natron	30 g
	Chlorgold	1 g.

Fixirbad: 1 l Wasser, 50 g Fixirnatron.

III. Gewaschenes Chlorsilber-Collodion für Copirzwecke.

Abney zeigte[29]), dass Chlorsilber-Collodion-Emulsion gleichwie Bromsilber-Emulsion durch Fällen mit Wasser von jenen löslichen Salzen befreit werden kann, welche durch Krystallisation an der Oberfläche nicht selten stören. Er wendet aber dann citronensaures Ammoniak statt Citronensäure in

27) Auch Phot. Corresp. 1869. S. 119. Auch Phot. Archiv.
28) Phot. Almanach. 1885. S. 89.
29) Abney's Instruction of Phot. 1885. S. 223. Yearbook of Phot. for 1871.

Collodion an (wie schon Monckhoven gethan hatte, s. S. 295). Die wieder aufgelöste Emulsion wird auf Glasplatten gegossen und durch Eintauchen eine wässerige Lösung von salpetrigsaurem Kali (1 : 24) sensibilisirt. Man kann auch das gewaschene Chlorsilber-Collodion durch Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung empfindlich machen.

Da sich das citronensaure Ammoniak im Collodion nicht löst, erzeugt es Abney in demselben in folgender Weise[30]): Man mischt 1 Th. Pyroxylin, 2 Th. Citronensäure, 24 Th. Alkohol und fügt nach Auflösung der Citronensäure 48 Th. Aether zu. Dann fügt man eine Lösung von Ammoniakgas in Alkohol zu, bis rothes Lackmuspapier schwach blau wird und macht dann mit einigen Tropfen alkoholischer Citronensäurelösung wieder sauer. Dann setzt man 1 Th. gröblich gepulvertes Silbernitrat zu, schüttelt bis man eine feine Emulsion von citronensaurem Silberoxyd erhält, welche man mit Chlorsilber-Collodion mischt und dann mit Wasser fällt (s. S. 247). Oder man fügt zu obiger Lösung von Collodion und citronensaurem Ammoniak 4 Th. Chlorcalcium gelöst in Alkohol und schüttelt mit 8 Th. Silbernitrat und wäscht mit Wasser.

IV. Chlorsilber-Collodion auf Papier und die Uebertragung auf andere Flächen.

Das Chlorsilber-Collodion kann auf Papier aufgetragen werden und man erhält in derselben Weise, wie mit Glas, sehr schöne positive Papierbilder durch Copiren.

Man kann die Copien auf Chlorsilber-Collodion-Papier sofort verwenden, in ähnlicher Weise, wie Bilder auf Albuminpapier (directe Copien); oder man erzeugt die Bilder auf einem mit Gelatine oder Gummi überzogenen Abziehpapier, von welchem man das Collodionbild einmal oder zweimal auf andere Flächen überträgt (einfacher oder doppelter Uebertragungs-Process).

Bei dem einfachen Uebertragungs-Process ist Rechts und Links verkehrt; bei dem doppelten Uebertragungs-Process aber richtig.

A. Allgemeine Bemerkungen über den directen Copirprocess auf Chlorsilber-Collodionpapier.

Chlorsilber-Collodionbilder sind feiner und brillanter als Albuminpapier-Copien; ferner sind sie frei von Verzerrungen und sehr haltbar.

Die Haltbarkeit der Chlorsilber-Collodionbilder auf Papier ist in gewisser Hinsicht sehr gross; die Bilder vergilben nicht und behalten selbst nach vielen Jahren ihre Weisse und Kraft. Der Verfasser sah Chlorsilber-Collodionbilder, welche 17 Jahre unverändert blieben; dasselbe bestätigen Bruce[31]), Liesegang u. A. Allerdings tritt der Uebelstand ein, dass die Collodionschicht, welche das Bild trägt, sich mit der Zeit stellenweise von der Papierunterlage abhebt und das Bild auf diese Weise bei unvorsichtiger Behandlung abbröckelt.

Das Chlorsilber-Collodionpapier fand gegen Ende der Sechziger Jahre besonders in Deutschland Verbreitung. Obernetter in München brachte 1868 Chlorsilber-Collodionpapier in den Handel[32]), allein die Fabrication grosser Massen bietet erhebliche Schwierigkeiten wegen der Schädlichkeit der

30) Phot. News. 1884. S. 746. Phot. Wochenbl. 1884. S. 408.
31) Phot. Archiv. 1884. S. 39.
32) Phot. Corresp. 1868. S. 47.

Aetherdämpfe[33]). Gegenwärtig macht Liesegang in Düsseldorf neuerdings Anstrengung den Process wieder einzuführen, indem er „Chlorcollodion“ und „Silbercollodion“ in getrennten Flaschen in den Handel bringt, welche beim Vermischen zu gleichen Theilen Chlorsilber-Emulsion geben.

Man stellt das Chlorsilber-Collodion in derselben Weise für Glasdiapositive her; die Mischungsverhältnisse können ungefähr dieselben bleiben.

Mit weniger Silbernitrat erhält man grössere Weichheit der Bilder; mit mehr wird die Empfindlichkeit etwas vermehrt.

Wenn man dem Chlorsilber-Collodion etwas Glycerin zusetzt, so verliert es das Bestreben in den Bädern sich aufzurollen und tont sich auch besser[34]).

Das Copiren auf Chlorsilber-Collodionpapier geht wie gewöhnlich vor sich. Man tont und fixirt wie gewöhnlich. Das Schwefelcyan-Goldbad, Sel d'or oder alkalische Tonbäder können zum Vergolden gebraucht werden.

Das Goldbad mit phosphorsaurem Natron gibt gute Resultate, besonders wenn es eine Woche alt ist; frisch wirkt es fast zu energisch.

Obernetter[35]) empfiehlt die Copien vor dem Vergolden etwas zu waschen, dann in ein Goldbad aus 20 g Schwefelcyanammonium, 2 g unterschwefligsaures Natron, $1^1/_2$ l Wasser und 1 g Chlorgold (oder $1^1/_2$ g Chlorgoldnatrium), gelöst in etwas Wasser, zuzusetzen. Haben die Copien den gewünschten Ton erhalten (2 bis 10 Minuten), so werden sie in Fixirnatron (1 : 25 bis 1 : 50, nicht stärker!) fixirt.

Man hat es ganz in der Gewalt röthliche bis bläuliche Nuancen der Bilder im Goldbad zu erzielen, je nach der Dauer der Einwirkung des Goldbades. Das Aussehen der Bilder in der Durchsicht gibt den besten Anhalt für den nach dem Fixiren und Trocknen bleibenden Ton.

Die vergoldeten Bilder können, ohne sie zu waschen, sofort in das Fixirnatron gebracht werden.

Das Bild befindet sich gänzlich im Collodion, nicht im Papier; hart geleimte Papiere sind besser, in weiche sinkt mitunter das Silbernitrat ein und die Bilder werden flau. Manche leimen das Papier, indem sie es auf 5 proc. Gelatinelösung schwimmen lassen[36]). Die Weissen der Bilder halten keine Spur Silber, welches sich in Albuminbildern bei sorgloser Behandlung nicht selten vorfindet.

Man unterscheidet den einfachen Copirprocess auf Chlorsilber-Collodionpapier, bei welchem die Copie unmittelbar verwendet wird und den Uebertragungsprocess, bei welchem das Collodionbild von der Papierunterlage abgelöst und auf eine andere Fläche (Glas, Porcellan, Wachs oder wieder Papier) übertragen wird.

B. Practische Durchführung des directen Copirprocesses auf Chlorsilber-Collodionpapier.

Das zu überziehende Papier darf nicht zu dünn und muss mit Stärke oder dergl. getränkt sein, um das Durchdringen des Collodions zu hindern. Gewöhnliches käufliches Arrowroot-Papier ist verwendbar, ferner sog. Uebertragungspapier für den Pigmentdruck (s. d.), welches mit einer dünnen

33) Man versuchte mit Masken und guten Ventilatoren zu arbeiten.
34) Phot. Archiv. 1866. S. 315, 326.
35) Phot. Corresp. 1868. S. 47.
36) Lucke, Phot. Archiv. 1866. S. 326.

Schicht von Gelatine und Chromalaun überzogen ist, oder sog. Kreide- oder Emailpapier.

Das Auftragen von Chlorsilber-Collodion auf Papier ist nicht sehr schwierig, wenn man das Papier auf ein Brett aufspannt.

Das Papier kann auf einem dünnen Brettchen liegend begossen werden, an dessen unterer Fläche ein Holzknopf oder eine andere Handhabe sich befindet. Man legt das Papier so auf das Brett, dass die rechte und untere Seite des Papiers um ein weniges hinaussteht und stiftet mit Nadeln die Ecken fest (Fig. 160).

Für Transportpapier und Papier mit gländender Schicht lässt man sich ein dünnes Holzrähmchen vom Tischler machen; man legt das Papier auf das Brettchen, den Holzrahmen darauf, und klemmt es mit Holzklammern an; oder statt des Brettchens nimmt man eine Ferrotypplatte. In der unteren rechten Ecke des Holzrähmchens sollte eine Ablaufrinne für das abfliessende Collodion gemacht sein.

Das Papier muss unbedingt recht flach liegen, wenn es faltig liegt, wird die Collodionschicht ungleich und druckt unegal.

Man giesst das Chlorsilber-Collodion auf das Papier ebenso auf, wie Negativ-Collodion auf eine Glasplatte, während man das Brettchen mit der linken Hand haltend so neigt, dass das Collodion gleichmässig fliesst und an der rechten Kante in einen auf einer Flasche stehenden Trichter abfliesst, nimmt dann das Papier vom Brettchen weg und hängt es zum Trocknen auf.

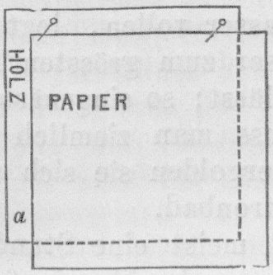

Fig. 160.

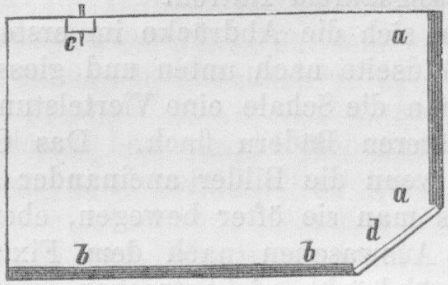

Fig. 161.

Vorrichtung zum Collodioniren von Papier.

Ost bestreicht Papier, welches zum Uebertragungsprocess bestimmt ist, mit Gelatinelösung (80 g Gelatine, 1000 ccm Wasser und das Weisse von 3 Eiern) mittelst eines Pinsels und hängt zwischen zwei Klammern zum Trocknen auf. Zum Begiessen des Papieres mit Chlorsilber-Collodion legt man es nun auf den Träger Fig. 161. Ein viereckiges Stück starker Carton wird an einer Ecke abgeschnitten, wie die Figur zeigt, bei *aa* und *bb* eine schmale Holzleiste und bei *c* ein viereckiger Kork von 2 cm Höhe mit einem Drahtstift angeleimt. An der Rückseite ist eine Holzhandhabe angeleimt. Die gelatinirten Papiere werden in einer Presse flach gepresst, dann die Ränder eines Bogens schalenartig aufgebogen, an die Leisten gelegt; der Drahtstift drückt das Papier etwas nieder und hindert das Herabfallen während des Collodionirens. Man giesst nun rasch Chlorsilber-Collodion Nr. I auf, lässt den Ueberschuss bei *d* ablaufen und hängt mittelst Holzklammern zum Trocknen auf. Nach dem Trocknen presst man die Papiere flach (1 Stunde genügt), giesst dann Collodion Nr. II auf, lässt jedoch jetzt den Ueberschuss an der zweiten Ecke abfliessen.

Wenn es nicht gleich gebraucht werden soll, legt man es nach dem Trocknen, nachdem man den dicken Collodionwulst an der unteren Seite mit

einer Schere abgeschnitten, zwischen Fliesspapier unter ein Brett, das man beschwert. Zum Zerschneiden der Papiere benutze man nur eine scharfe Schere, reissen darf man dieselben nicht, weil dadurch die Schicht locker wird. Auch vermeide man sie zu rollen, zu knicken oder sonstwie zu beschädigen.

Hinsichtlich des Druckens ist nichts besonderes zu bemerken. Das Auswaschen und Tonen geschieht ebenfalls wie für Eiweisspapier; fixirt wird fünf bis acht Minuten in einer fünfprocentigen Fixirnatronlösung. Man gehe mit den Bildern in den Bädern nicht rauh um, die Schicht möchte sich dadurch lockern.

Jedes gute Goldbald für Eiweissbilder eignet sich auch zum Collodionpapier, und man erzielt leicht jede gewünschte Farbennuance. Liesegang empfiehlt das permanente essigsaure Natronbad; man löst 30 g doppeltgeschmolzenes essigsaures Natron in 1 l Wasser; ferner 2 g braunes Chlorgold in $1^1/_2$ l Wasser und mischt beide. (Andere Bemerkungen über Vergolden s. S. 294 und 297.)

Eine Stunde vor dem Gebrauch giesst man etwas Goldlösung zu dem essigsauren Natron. Nach dem Gebrauch giesst man das essigsaure Bad wieder in die Vorrathsflasche; jedesmal ehe man es auf's neue verwendet, setzt man etwas Goldlösung zu. Je älter das essigsaure Bad wird, um so schöner tont es. Die getonten Bilder kommen, ohne ausgewaschen zu werden, in eine fünfprocentige Lösung von Fixirnatron.

Angenehme braune Töne liefert das Goldbad mit Borax; mehr blaue das mit essigsaurem Natron.

Wenn sich die Abdrücke im ersten Waschwasser rollen, legt man sie mit der Bildseite nach unten und giesst das Wasser zum grössten Theil ab, wonach man die Schale eine Viertelstunde stehen lässt; so eingenässt bleiben sie in späteren Bädern flach. Das Goldbad muss man ziemlich reichlich nehmen; wenn die Bilder aneinander hängen, vergolden sie sich ungleich, auch muss man sie öfter bewegen, ebenso im Natronbad.

Zum Auswaschen nach dem Fixiren genügt meist eine Stunde. Man lasse die Abdrücke nicht trocken werden, sondern schneide sie feucht mit der Schere (um ein Glasmodell) oder mit dem Stahltrimmer aus, und klebe sie vor dem Trocknen mit Gelatine auf, weil im trocknen Zustande das Collodion seine Elasticität verliert und sich vom Papier ablösen könnte.

Durch Einreiben mit Cerotine und nachheriges Heiss-Satiniren erzielt man schönen Hochglanz.

Als Firniss für Collodion-Papierbilder wird empfohlen[37]) 500 Th. Benzol, 7 Th. Kautschuk, 15 Th. Mastix, 4 Th. Canadabalsam.

Die Collodionhaut kann man auch durch eine Schicht von Flohsamenschleim vor Verletzungen schützen und ihr Geschmeidigkeit geben. Man zieht die gewaschenen Abdrücke vor dem Trocknen durch einen filtrirten Aufguss von 15 Th. Wasser auf 1 Th. Flohsamen (Semen Psylii), welchem man etwas Spiritus und Glycerin zusetzen kann[38]).

C. Uebertragung von Chlorsilber-Collodionbildern auf andere Flächen.

Das Bild bei Chlorsilber-Collodionpapier sitzt im Collodionhäutchen und kann mit heissem Wasser abgelöst und übertragen werden, wenn man das Papier, worauf das Chlorsilber-Collodion aufgetragen wurde, zuvor mit einer Gelatineschicht überzog.

37) Phot. Wochenbl. 1877. Phot. News. 1877. S. 577.
38) Phot. Archiv. 1884. S. 237.

Wird Rohpapier mit einer Auflösung von Gummi und Dextrin überzogen und dann Chlorsilber-Collodion aufgetragen, so löst sich das Chlorsilberbild schon in der Kälte im Wasser ab und kann leicht übertragen werden.

Eine sehr hübsche Anwendung erlaubt das Chlorsilber-Collodion, wenn man es auf gelatinirtes Papier (1 Gelatine auf 100 Wasser) aufträgt und das fertig gemachte Bild mit heissem Wasser ablöst[39]). Das Collodionhäutchen mit dem Bild schwimmt ab und kann nun auf Glas, Porcellan, Milch-, Opalglas, künstliches oder wirkliches Elfenbein übertragen werden. Zu diesem Zwecke wird die Collodionhaut schliesslich in kaltes Wasser gegeben; das Porcellan etc. wird zuvor mit Gelatinelösung (1 : 50) überzogen, die Collodionhaut unter dem Wasser unterfangen. Man trocknet langsam in einem kühlen Raum.

Reproductionen nach Waffen, Medaillen, Goldschmiedearbeiten mit dem den Originalen eigenen Metallglanz erhält man durch Uebertragen der Schicht auf Gold- oder Silberpapier[40]).

Glasdiapositive für Projectionsapparate, Vergrösserungen oder für Negativproduction werden in der Regel schärfer, wenn man die Bilder auf Uebertragungspapier herstellt und dann auf Glas überträgt, als wenn man sie direct auf Spiegelglas herstellt, weil letzteres nicht selten uneben ist.

Nach Liesegang verfährt man folgendermassen:

Das Collodion wird auf das auf einen Holzrahmen geklemmte gelatinirte, Papier aufgegossen (s. S. 301). Die Behandlung ist genau dieselbe wie vorhin beschrieben; für Diapositive auf Glas muss man nur sehr viel kräftiger copiren als für Bilder auf Emailglas, Elfenbein, Porzellan u. dgl.

Man übergiesst die Platte oder Fläche, worauf das Bild übertragen werden soll, mit Gelatinelösung und lässt trocknen. Der Bequemlichkeit halber kann man die Gelatine in Essigsäure auflösen, es ist dann nicht nöthig zu erwärmen.

Das noch feuchte Bild legt man in eine Schale mit heissem Wasser (ungefähr 80°), bis sich die Ränder des Häutchens ablösen.

Dann legt man die gelatinirte Platte in eine Schale mit kaltem Wasser, bringt die an dem Papier noch anhängende Collodion-Bildschicht mit dem Papier gleichfalls in diese Schale, das Papier abwärts, und zieht vorsichtig das Papier unter der Collodionschicht fort. Nachdem man etwa unter der schwimmenden Schicht befindliche Luftblasen entfernt hat, hebt man die gelatinirte Platte und fängt mit ihr die Bildschicht auf, streicht diese glatt und hebt beides zusammen aus dem Wasser, wonach man trocknen lässt.

Diese Manier erfordert einige Uebung, leichter gelingt es auf folgende Weise:

Man tränkt glattes Papier mit einer Mischung von Copalfirniss und Aether und lässt dies einige Tage trocknen (sog. Transportpapier).

Man legt das Bild, dessen Ränder man beschnitten, nach dem Auswaschen mit der Bildseite auf ein solches Transportblatt, taucht es damit in heisses Wasser und zieht das Collodionpapier, nachdem die Gelatine sich gelöst hat, davon weg. Nunmehr bringe man das Transportblatt mit dem Bild abwärts unter kaltem Wasser auf die gelatinirte Platte (Porcellanfläche etc.), hebt alles zusammen heraus, entfernt das Transportblatt, nach-

39) Krippendorf, Phot. Archiv. 1870. S. 94; 1872. S. 97.
40) Geymet, Phot. Archiv 1878. S. 67. Phot. News. 1878. S. 196.

dam man mit Hilfe eines Gummiquetschers (Fig. 162) die Luftblasen weggestrichen.

Nach Ost legt man zur Uebertragung das Collodionpapier mit der Schicht auf sog. „Glaspapier“ (d. i. Papier mit Copalfirniss bestrichen, wie man es zum Durchpausen benutzt), presst an, legt in warmes Wasser und schiebt das Papier ab. Das Glaspapier mit dem Collodionhäutchen wird sodann auf eine Glasplatte gebracht, mit einem Pinsel von der anhaftenden Gelatine befreit und das Collodionbildchen auf Carton, Milchglas etc. gelegt, welche man zuvor mit warmer Gelatinelösung (1 : 25) bestrichen hat; man drückt das Bildchen an, nachdem man gefettetes Papier darüber gelegt hat, und presst dadurch die überflüssige Gelatine heraus.

Geymet stellt „Alabasterpapier“ als Unterlage für Chlorsilber-Collodion her; durch Verreiben von 100 Th. Barytweiss in einer Lösung von 20 Th. Gelatine in 900 Th. Wasser. Das Papier wird feucht auf Glas gespannt, die Ränder umgebogen und angeklebt und die Gelatinemischung aufgegossen. — Statt Barytweiss kann man Kobaltblau (gibt Bilder mit Mondscheineffect), Eisenoxyd oder Blutstein (für Terracottabilder) etc. nehmen.

Das „Alabasterpapier“ dient auch als Uebertragungspapier.

Geymet überträgt Chlorsilberbilder in folgender Weise[41]):

Man legt das getonte und fixirte Bild in eine mit warmem Wasser (von nicht über 80° C.) gefüllte Schale. In 2 bis 3 Minuten löst sich die Collodionschicht vom Papier herunter wenn sie sich an den Ecken abhebt, ist es Zeit, das Bild zu übertragen. Man nimmt das Papier mit dem Bild (ohne es abzulösen) aus dem Bade; das Häutchen an sich ist viel zu dünn, um damit etwas zu beginnen, es muss daher am Papier gelassen werden.

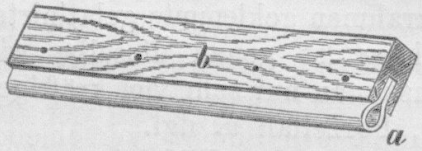

Fig. 162. Quetscher.

Das Ganze legt man, mit der Collodionschicht nach unten, auf eine Spiegelplatte, die rundum 1 cm kleiner ist als das Bild. Den überstehenden Rand des Papiers schlägt man um die Platte. Das nasse Papier drückt man mit der Hand an, um die Luftblasen zu vertreiben. Nun wendet man die Platte um, und löst das Papier allein ab, sodass die Collodionschicht an der Platte bleibt auch auf der Bildseite.

Das Bild ist jetzt nicht klar, weil die Schicht von Barytweiss darauf liegt, welche die Trennung desselben vom Papier ermöglicht hat. Um diesen Schleier fortzunehmen, reibt man das Bild leicht mit einem in warmes Wasser eingetauchten Baumwollbausch ab. Das Collodion ist ziemlich widerstandsfähig und hält mehr Reibung aus als man glauben möchte. Es darf keine Spur von Weiss auf dem Bild zurückbleiben, auch nicht auf der Rückseite. Darauf spült man das Glas von der Bild- und von der Rückseite her unter dem Wasserkrahnen ab.

Man feuchtet ein Blatt weisses gewöhnliches Papier von der Grösse der Spiegelscheibe mit Wasser an, legt es glatt auf das Collodion und entfernt durch Drücken mit der Hand die Luftblasen. Die um die Spiegelscheibe zurückgeschlagenen Ränder der Collodionschicht schlägt man jetzt um das Papier und zieht dies mit dem Bild von der Spiegelscheibe ab. Dann legt man es mit der Bildseite nach oben auf dieselbe Scheibe und spült das Häutchen unter einem Wasserstrahl ab. Das Abreiben mit Baumwolle ist hierbei nicht erforderlich, weil an dieser Seite kein Barytweiss gesessen hat.

41) Phot. Archiv. 1878. S. 67. Phot. News. 1878. S. 196.

Nun kommt der Uebertrag des Bildes auf seine definitive Grundlage. Dies kann ein Stück Silber- oder Goldpapier sein, eine Elfenbeintafel, eine Email- oder Porzellanplatte, ein Milchglas oder eine farblose Spiegelglasplatte, wenn man ein Transparent-Bild oder ein Positiv-Cliché daraus machen will.

Diese definitive Unterlage wird vor dem Uebertragen mit einer Gelatineschicht versehen; dieser Ueberzug muss auf festen Flächen, also auf Glas, Porzellan oder Email erst trocknen; auf Papier aber nicht. Nehmen wir den ersten Fall an.

Man löst 6 bis 7 g Gelatine in warmem Wasser und filtrirt die Lösung durch Papier. Man muss warten bis sie lauwarm geworden, denn das ist das einzige Mittel, um Luftblasen zu vermeiden.

Die Lösung giesst man wie Collodion auf die gereinigte Platte; ein Ueberzug reicht aus. Man stellt die Platte sogleich in etwas geneigter Lage (fast senkrecht) auf Saugpapierstreifen. Im Winter muss man die Platte vor dem Gelatiniren erwärmen. Wenn die Gelatine erstarrt ist, nimmt man die dicke Partie, die sich am Abflussrande gebildet hat, fort.

Die convexen Emailplatten und die Convexgläser taucht man ganz in die Gelatine ein, dann legt man sie mit der Convexseite nach oben auf Saugpapier. Die Gelatine muss vollständig trocknen.

Kurz vor dem Uebertragen taucht man die gelatinirte Platte ganz kurze Zeit in kaltes Wasser, um nur die oberste Fläche der Schicht einzuweichen. Sodann legt man das Papier mit dem Bildhäutchen, letzteres nach unten, auf die Gelatineschicht, drückt mit der Hand das überschüssige Wasser aus, und legt die Platte ruhig zum Trocknen hin, ohne das Bild zu verschieben. Schliesslich hebt man das weisse Papier ab und das Bild ist fertig.

Auf Gold- oder Silberpapier überträgt man das Bild in folgender Weise.

Man legt das Papier auf eine reine Spiegelplatte, und benetzt es ganz leicht mit einem eben feuchten Pinsel. Dann wendet man es um und streicht mit der Bürste eine ganz dünne Gelatineschicht auf die glänzende Seite. Daneben hat man das auf beiden Seiten gewaschene Bildhäutchen auf einer Glasplatte liegen. Man legt das gelatinirte Gold- oder Silberpapier darauf und drückt es mit feuchter Baumwolle an, um die Ausdehnung des Papiers zu erleichtern und das Entstehen von Falten zu verhüten. Die Gelatine verbindet sich mit dem Collodion. Man wendet das Bild dann um und lässt es auf einer reinen Glasplatte liegend trocknen. Während der ersten 5 bis 6 Minuten beobachtet man das Bild und durchbohrt mit einer Nadel die sich fast stets bildenden Luftblasen. Ehe man das Bild aufklebt, retouchirt man es mit einer Mischung von Tusch und Carmin; dann legt man es auf ein Brettchen, biegt die Ränder des Papiers zu einer Schale auf und überzieht es mit einer gleichtheiligen Mischung von Bernsteinfirniss und Chloroform. Dann satinirt man das Bild und reibt es mit Cerotin ein. Durch das Firnissen verlieren die Bilder den nicht gerade angenehmen Metallglanz.

Bilder auf Emailtafeln. Diese Bilder sehen ebenso hübsch aus wie in Email eingebrannte Bilder, sind aber nicht so haltbar wie diese.

Die Emailplatte wird in der angegebenen Weise gelatinirt. Man bringt das Bildhäutchen in Wasser, wo es an der Oberfläche schwimmt. Dann legt man die Emailplatte auf einen gekrümmten Blechstreifen (um sie nicht mit den Fingern angreifen zu müssen), bringt sie damit unter das Bildhäutchen und hebt sie damit aus dem Wasser. Man bringt sämmtliche

Falten dadurch weg, dass man mit dem nassen Finger über das Häutchen fährt, so lange bis es überall klebt.

Nach dem Trocknen und Coloriren taucht man das Bild in eine mit Bernsteinfirniss gefüllte Schale. Dieser trocknet sofort und gibt dem Bild grossen Glanz und bedeutende Festigkeit.

D. Uebertragene Collodionbilder zu coloriren.

Wharton Simpson theilte in den Photographic News[42]) hierüber Nachstehendes mit:

Vermittelst Simpson's Chlorsilber-Collodionverfahren wird ein durchsichtiges Collodionpositiv auf einer vorher mit Wachs überzogenen Spiegelplatte dargestellt; es darf nicht zu kräftig sein und muss einen warmen Ton haben. Man spült es gut ab und lässt es trocknen. Bas Bild wird nun mit weiss gefärbter Gelatine bedeckt. Ein Theil Gelatine wird in sechs Theilen Wasser gelöst und mit so viel feuchtem chinesisch Weiss versetzt, dass die Masse weiss und opalartig wird. Nachdem man diese Flüssigkeit auf das Bild gegossen, legt man es ganz wagrecht hin, bis es trocken geworden. Dann colorirt man es mit Wasser- oder Staubfarben. Wenn man nur die richtigen Farben aufträgt, so wird man selbst bei wenig Geschick sehr hübsche Effecte erhalten. Durch die weisse Gelatine wird die Wirkung der Farben gemässigt und harmonisch gemacht. Die Farben müssen aus demselben Grund ziemlich warm gewählt werden. Bei Anwendung von Wasserfarben ist es gut, die Gelatine vorher mit Roh-Collodion zu übergiessen. Bei Staubfarben ist dies nicht nöthig; es genügt, auf die Gelatine zu hauchen, die Farben haften dann sehr gut. Erscheinen sie in der Durchsicht nicht lebhaft genug, so überzieht man die Malerei mit Benzinfirniss und trägt neuerdings Farben auf. Sodann übergiesst man das Bild mit Roh-Collodion, trägt eine zweite Gelatineschicht auf und lässt trocknen. Nach dem Trockenwerden legt man ein Stück feuchtes Papier darauf, das man fest andrückt, um Luftblasen zu vermeiden. Es bleibt nun nichts weiter zu thun, als die Ränder des Bildes nach dem Trocknen mit einem scharfen Messer zu durchschneiden und das Bild vom Glas abzulösen. Man hat dann ein brillant colorirtes Miniaturbild mit höchst glänzender Oberfläche.

Wenn die Gelatinelage zu dünn ist oder zu wenig weisse Farbe enthält, ist grössere Sorgfalt beim Manipuliren nothwendig, da die Farbe dann stärker durchscheint. Je dicker die Gelatine und je mehr weisse Farbe darin, um so wärmere Farben sind anzuwenden. Immerhin ist zu beachten, dass die Farben nach dem Uebertragen des Bildes viel lebhafter erscheinen als auf dem Glas. Oft ist es besser anstatt des weissen Papiers sahnefarbenes zu nehmen.

V. Chlorsilber-Collodion mit Entwickelung.

Die ersten eingehenden Versuche über die Entwickelung von Lichteindrücken auf Chlorsilber überhaupt, stellte W. G. Miers im August 1857 an[43]). Er arbeitet mit Papieren welche er mit organischen Salzen oder anderen Substanzen und etwas Chlorammonium imprägnirte, in Silbernitrat-

42) Auch Phot. Archiv. 1865. S. 360.
43) Journ. of the Phot. Soc. of London. 1858. Bd. 4, S. 19.

Lösung badete, trocknete und unter einem Negativ einige Secunden belichtete; dann wurden verschiedene Entwickler versucht.

Wurde das Papier mit einer ammoniakalischen Guajac-Lösung, welcher etwas Traubenzucker und Salmiak beigegeben war, präparirt, so reducirte Eisenvitriol an den belichteten Partien intensiv schwarzes, an den unbelichteten aber weisses metallisches Silber. Pyrogallol schwärzte Alles. Gallussäure aber reducirte nur an den belichteten Stellen das Bild. Das Guajac konnte Miers bei seinen Versuchen mit ähnlichem Erfolg durch das Acetat, Citrat, Tartrat, Oxalat, Benzoat, Succinat und Formiat des Ammoniaks ersetzen.

Ein mit wässeriger, Chlorid haltender Gelatine überzogenes Papier mit Silbernitrat gebadet, gab mit Gallus-Entwickelung ein rothes Bild. Als der Gallussäure-Lösung etwas essigsaures Ammoniak (neutrales) zugesetzt worden war, entwickelte sich das Bild schwarz.

Von den verschiedenen Chloriden hatten bei diesen Versuchen nicht alle den gleichen Effect; Chlorammonium, Chlornatrium, Chlorbarium verhielten sich ziemlich ähnlich, andere aber (z. B. Quecksilberchlorid) nicht. Es war aber auch nicht gleichgiltig, ob das Bild mit Gallussäure und Ammoniumacetat oder einem anderen Acetat (z. B. Zinkacetat) entwickelt wurde; das Ammoniumsalz wirkte am energischsten.

Das Resultat der Versuche wurde sehr beinflusst durch die bei der Präparation des Papieres verwendete organische Säure und deren Quantität, durch die Expositionszeit, durch die Natur des Bindemittels (Kleister, Gelatine, Albumin, Collodion etc.). Auch ein Säurezusatz (z. B. Essigsäure) im Gallus-Entwickler war von auffallender Wirkung. Die Bilder wurden mehr roth, als mit reiner Gallussäure-Lösung, Gallussäure mit ameisensaurem Ammoniak oder mit guajacsaurem Ammoniak reducirte auch das nicht belichtete Silber, aber mit weisser Farbe; die Salze der Essigsäure, Citronensäure zum Gallus-Entwickler gesetzt, veranlassten nicht irgend eine Wirkung auf das unbelichtete Chlorsilber.

Zusatz von Jodsilber wirkte nach Miers verzögernd. Diese Arbeit Miers' hat wohl keinen unmittelbaren Bezug auf die „chemische Entwickelung" des Lichtbildes. Bei den betreffenden Versuchen wirkte das im Ueberschuss vorhandene Silbernitrat im Verein mit der Gallussäure als „physikalischer Entwickler"; die neutrale Gallussäure reducirt nämlich gar nicht Chlorsilber, auch nicht belichtetes, und wenn Miers von einer Reduction des Chlorsilbers spricht, so ist dies irrthümlich, denn die Ausscheidung von reducirtem Silber rührt (vielleicht die Gallus-Entwickelung mit ammoniakalischer Guajac-Lösung ausgenommen) von zersetztem Silbernitrat her.

Russel, der Entdecker der chemischen Entwickelung des latenten Lichtbildes auf Bromsilber untersuchte zwar auch das Chlorsilber, jedoch ohne günstigen Erfolg. Er schreibt[44]): „Chlorsilber-Collodion mit alkalischem Entwickler (Pyrogallol) gab ein Bild, welches rasch verschleierte"; fügt aber selbst hinzu, dass er das Chlorsilber noch nicht recht zu behandeln wisse.

Sutton, welcher die Versuche wiederholte[45]), konnte auf Chlorsilber nicht eine Spur eines latenten Lichtbildes erhalten.

Berkeley, welcher sich in neuerer Zeit mit demselben Gegenstande beschäftigte[46]), erhielt, wie aus seinen Notizen hervorgeht, nicht entschei-

44) Phot. Arch. 1867. S. 41; aus Phot. News.
45) Brit. Journ. 1871. S. 379.
46) Brit. Journ. 177. S. 202. Phot. News. 1880. S. 233.

dende Resultate, was seinen Grund darin haben mag, dass er mit alkalischem Pyrogallol entwickelte, und demzufolge nicht weiter als Russel kam, sowie auch seine Ansicht, dass der Hydrosulfit-Entwickler für Chlorsilber besonders geeignet sein dürfte, nicht zutrifft.

Die ersten genauen Untersuchungen über das Verhalten von Chlorsilber-Collodion und Chlorsilber-Gelatine machten der Verfasser und Pizzighelli und publicirten die Resultate im Januar 1881 in den Sitzungsberichten der Academie der Wissenschaften in Wien (II. Abth. Januarheft 1881); erweitert erschienen diese Untersuchungen in der Broschüre „Die Photographie mit Chlorsilber und chemischer Entwickelung" von Eder und Pizzighelli (Wien 1881).

Die Photographie mittelst Chlorsilber-Collodion und chemischer Entwickelung des Bildes hat bis jetzt fast keine Anwendung gefunden, während Chlorsilber-Gelatine vielfach zu Transparentpositiven und Papierbildern benutzt wird. Trotzdem verdient dieser Collodion-Process alle Beachtung.

Chlorsilber-Collodion-Emulsion kann mit überschüssigem Silbernitrat oder mit überschüssigem löslichen Chlorid dargestellt werden. In ersterem Falle schwärzt es sich schneller am Tageslicht und gibt auch mit Anwendung von Entwickelungs-Flüssigkeiten rascher ein Bild (neigt jedoch mehr zu Schleiern). Wird jedoch das mit überschüssigem löslichem Chlorid dargestellte Chlorsilber-Collodion mit Tannin, Gallussäure, Morphinacetat etc. behandelt[47]), so steigt seine Empfindlichkeit bedeutend; diese Art von Emulsion ist leichter als die mit Silbernitrat-Ueberschuss zu behandeln.

Die Entwickler für Chlorsilber dürfen nicht so starke Reductionsmittel sein, als wie für Bromsilber. Es wirkt z. B. schon Pyrogallollösung für sich allein als Hervorrufer, Pyrogallol u. Natriumcarbonat (welches bei Bromsilber zu schwach reducirend wirkt) entwickelt das Bild schon kräftig. Grössere Empfindlichkeit als die genannten geben Ferrocitrat oder Hydrochinon und Ammoniumcarbonat.

Als chemische Entwickler für Chlorsilber-Collodion sind ferner mehr oder weniger gut wirksam: Hämatoxylin und Ammoniumcarbonat, Gallussäure oder Tannin und Ammoniak, essigsaures, bernsteinsaures Eisenoxydul und weinsaures Eisenoxydul-Ammoniak.

Ueber die entwickelnde Wirkung von Gallussäure oder Pyrogallol und Silbernitrat s. S. 293.

Als gute Vorschrift Collodion-Emulsion mit überschüssigem löslichem Chlorid herzustellen empfiehlt der Verfasser folgendes: 4 g krystallisirtes Chlormagnesium (oder eine entsprechende Menge wasserfreies Chlormagnesium oder Chlorcalcium s. S. 222) werden mit 20 ccm Alkohol in einer Reibschale angerieben und dann 50 ccm 2procentiges Rohcollodion (und event. 30 ccm Aether, sobald die Mischung schleimig wird) zugesetzt; schliesslich fügt man 5 bis 15 Tropfen Königswasser (s. S. 232) zu. Andererseits löst man 4 g Silbernitrat in 3 ccm heissem Wasser, fügt 20 bis 30 ccm warmen Alkohol und dann 50 ccm 2procentiges Rohcollodion zu. Das Chlorcollodion wird unter Schütteln allmählig in das Silbercollodion gegossen. Man lässt 1 Tag

47) Diese Substanzen wurden entweder unmittelbar der gelösten Collodion-Emulsion zugesetzt, oder die Platten wurden mit der reinen Emulsion überzogen und nach dem Erstarren der Schicht in Lösungen derselben gebadet. Die letzterwähnte Methode gab im Allgemeinen bessere Resultate.

unter mehrmaligem Schütteln stehen und fällt mit Wasser, wie S. 247 bei Bromsilber-Collodion angegeben ist.

Die gewaschene und getrocknete Emulsion wird in Aetheralkohol im Verhältniss von 5 g pro 100 ccm gelöst und durch Baumwolle filtrirt.

Diese Emulsion wird auf albuminirte Platten aufgegossen; nach dem Erstarren der Schicht taucht man in ein Bad von Albumin (s. S. 326) oder Tannin (s. S. 327) oder Pyrogallol (s. S. 264) etc.

Zur Entwickelung dieser Platten dient der Ferrocitrat-Entwickler, den man durch Mischen von Ammoniumcitrat und Eisenvitriol herstellt.

Der Ferrocitrat-Entwickler wird folgendermassen hergestellt:

1. Bereitung der Ammoniumcitrat-Lösung. In einer geräumigen Porzellanschale werden in der Wärme 600 g Citronensäure in 2 l Wasser gelöst.

Diese Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt, oder ganz schwach alkalisch gemacht (hierzu sind ungefähr 300 ccm Aetzammoniak nothwendig, welches Quantum jedoch mit der Concentration desselben schwankt). Wurde durch Unvorsichtigkeit zu viel Ammoniak zugesetzt, so dass die Lösung sehr stark alkalisch reagirt, so erhitzt man dieselbe so lange bis das überflüssige Ammoniak entwichen und die Flüssigkeit (nicht aber die Dämpfe, welche von der Flüssigkeit aufsteigen!!) neutral reagirt. Die Lösung enthält jetzt das neutrale citronensaure Ammoniak.

Hierauf werden 400 g Citronensäure und zur erkalteten Flüssigkeit so viel Wasser hinzugefügt bis das schliessliche Volumen der Flüssigkeit 4 l beträgt. (Hierzu werden circa 400 ccm Wasser nothwendig sein).

Die Flüssigkeit enthält jetzt etwas mehr Citronensäure, als zur Bildung von Biammoniumcitrat (anderthalbfach citronensaures Ammon) nothwendig ist. Sie ist als Normallösung zu betrachten und es kann nicht nachdrücklich genug hervorgehoben werden, dass willkürliche Veränderungen der Vorschrift das Gelingen unseres Processes gänzlich in Frage stellen.

Diese Lösung wird in Vorrath hergestellt und hält sich auch ohne weitere Vorsichtsmassregeln in geschlossenen Flaschen unbegrenzt lange.

Bei grosser Wärme kann es zuweilen vorkommen, dass sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einem weissen Schimmel bedeckt, welcher aber der Qualität des damit gemachten Entwicklers durchaus nicht schadet; übrigens kann die Schimmelbildung durch Zusatz von ein wenig verdünnter Carbolsäure verhindert werden.

2. Darstellung der Eisenvitriollösung. Es werden 100 g Eisenvitriol in 300 ccm Wasser gelöst und um die Ausscheidung von basischem Ferrisulfat zu vermeiden, vorsichtshalber 2 bis 4 Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt. Diese Lösung muss in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden, wenn sie nicht durch Oxydation verderben soll.

Kurz vor dem Gebrauche werden die Lösungen, deren Darstellung oben angegeben wurde, in folgendem Verhältniss gemischt und zwar:

90 ccm Ammoniumcitrat,
30 „ Eisenvitriol und
6 „ Chlornatriumlösung (1 : 30).

Das Gemisch erscheint vollständig klar und setzt unter keinen Umständen irgend einen Niederschlag ab. Dies geschieht auch dann nicht, wenn unrichtige Mischungsverhältnisse eingehalten werden, in welch letzterem Falle bei dem für Bromsilber bestimmten Eisenoxalat-Entwickler eine Trübung oder ein bedentender Eisensalz-Niederschlag entstehen würde. Die Farbe

des Citrat-Entwicklers ist in frischem Zustande hellgrün und wird bei Luftzutritt mit der Zeit dunkler.

Der Hydrochinon-Entwickler gibt mehr röthliche Bilder.

Das Hydrochinon hält sich im trockenen Zustande ausserordentlich lange, zersetzt sich aber in wässeriger Lösung (namentlich bei Luftzutritt) schon nach wenigen Tagen sehr stark und verliert seine Wirksamkeit; wir stellten jedoch fest, dass eine Lösung von Hydrochinon in Alkohol von 90 Procent monatelang unverändert bleibt und deshalb empfehlen wir die Herstellung einer alkoholischen Vorrathslösung und zwar: 10 g Hydrochinon in 200 ccm Alkohol.

Für den Hydrochinon-Entwickler kann folgende Vorschrift mit Vortheil verwendet werden:

Wasser	100—500 Vol.
Alkoholische Hydrochinon-Lösung (1:20) .	4 „
Chlornatriumlösung (1 : 30)	12 „
Lösung von kohlensaurem Ammoniak (1:30)	20 „

Dieser Entwickler entwickelt langsamer als der vorige, daher die Belichtungszeit erheblich und zwar drei- bis viermal länger genommen werden muss.

Abney stellt Chlorsilber-Collodion mit überschüssigem löslichen Chlorid und chemischer Entwickelung in folgender Weise her[48]): Man löst 20 Th. Chlorcalcium in 240 Th. warmen Alkohol (d = 0,805), fügt 5 Th. Pyroxylin und 240 Th. Aether zu. Andererseits löst man 50 Th. Silbernitrat in möglichst wenig Wasser, fügt 480 Th. heissen Alkohol und hierauf 10 Th. Pyroxylin und 480 Th. Aether zu. Man giesst nun unter Schütteln das Chlorcollodion in das Silbercollodion. Man fällt mit Wasser, wäscht und trocknet und löst wieder in Alkoholäther auf, kann sie aber auch ungewaschen verwenden, wenn man jede einzelne Platte wäscht und mit Präservativ übergiesst.

Als Entwickler dient Citrooxalat (nämlich 25 Th. oxalsaures Eisenoxydul in der Wärme gelöst in 100 Th. citronensaurem Kali und 480 Th. Wasser; nach dem Erkalten in verschlossenen Flaschen ziemlich lange haltbar). — Diese Emulsion giebt meistens Schleier, welche nach Zusatz von einigen Tropfen alkoholischer 4procentiger Kupferchlorid-Lösung pro 100 ccm Emulsion verschwindet.

Die mit diesem Chlorsilber-Collodion überzogenen Platten werden in einer Lösung von $^1/_2$ g Pyrogallol, 250 ccm Bier und einigen Gramm Zucker gebadet (vergl. diese Operation S. 238). Man trocknet dann. Die Platten kommen an Empfindlichkeit dem Bromsilber-Collodion nahe. — Die Farbe des Bildes ist schön schwarz und zu Collodion-Transportbildern geeignet. Wenn ein lebhafterer Ton gewünscht wird, so behandelt man mit 10 Th. salpetersaurem Uranoxyd, 10 Th. Ferrid-Cyankalium, 500 Th. Wasser und $^1/_2$ Th. Goldchlorid.

Die Bilder können auch mit Hydrochinon und kohlensaurem Ammoniak entwickelt werden.

48) Phot. News. 1881. S. 499; im Phot. Archiv 1881. S. 255 ohne Angabe des Autors und mit entstellenden Druckfehlern abgedruckt.

SECHSUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

COPIR-VERFAHREN MIT URAN-COLLODION.

Silbernitrat gelöst in Collodion ist wenig lichtempfindlich; besser wird das Resultat durch Zugabe von salpetersaurem Ammoniak[1]) oder Harzen.

Urannitrat (salpetersaures Uranoxyd) löst sich in Collodion und gibt Schichten, welche lichtempfindlich sind, indem an den belichteten Stellen das salpetersaure Uranoxyd zu Oxydulsalz reducirt wird. Sind Silber- oder Goldsalze zugegen, so wirkt das salpetersaure Uranoxydul auf diese leicht zersetzlichen Salze ein (reducirt sie) und scheidet metallisches Silber oder Gold aus.

Das salpetersaure Uranoxyd, welches in der Mitte der Sechziger Jahre auch als „Wothly's Uransalz" in den Handel kam, hat die Formel $UrO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$, ist gelb und zerfliesslich und 1 Th. des Salzes löst sich in 0,5 Th. kaltem Wasser, in 0,3 Th. absolutem Alkohol und leicht in im Lichte Aether. Bei Gegenwart von organischen Substanzen bildet sich unlösliches Uranoxydul (oder basische Salze) und salpetersaures Uranoxydul.

Hagen erkannte schon 1858 die Empfindlichkeit des Urannitrat-Collodions; er erhielt damit (nebst Silbernitrat) Bilder auf collodionirtem Papier[2]).

Im Februar 1863 machte J. Wothly, Photograph in Aachen, bekannt, dass er ein „neues Verfahren, sog. Collotypie" (später auch „Wothlytypie" genannt) erfunden habe, welches 5 bis 6 mal schneller Bilder gebe, als Brom- und Chlorsilber-Verbindungen[3]) Er bot es den Photographen zum Verkaufe an. In der englischen Patentbeschreibung seines Verfahrens vom 24. September 1864 (Nr. 2347) beschreibt Wothly sein Verfahren folgendermassen[4]): Man nimmt photographisches Papier, leimt es mit Arrowroot, Stärke, Eiweiss etc. Zum Empfindlichmachen dient Collodion, welches mit Urannitrat und Silbernitrat versetzt ist. Mit diesem Collodion überzieht man das Papier, exponirt im Copirrahmen, wäscht in verdünnter Essig- oder Salzsäure und tont mit Chlorgold. Wenn Bilder ohne Glanz verlangt werden, nimmt man statt des Collodions Alkohol zum Lösen der genannten Salze. Wothly erwähnte in der Specification des französischen Patentes, dass auch salpetersaures Uranoxydammoniak statt salpetersaurem

1) Schultner im Jahre 1865 (s. Phot. Corresp. 1869. S. 244).
2) Bull. Soc. franç. 1858. S. 41; aus Journ. of the Phot. Soc. London. 1858.
3) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1863. Bd. 6, S. 39.
4) Abridgements of Specifications of Patents relating to Photography. 1872. Part. II, S. 98. — Auch Phot. Archiv. 1865. S. 21 und 125.

Uranoxyd, ferner dass statt des Silbersalzes Chlorgold, Chlorplatin oder Chlorpalladium verwendet werden können. Dem Collodion wird etwas Ricinusöl und Canadabalsam zugesetzt, um es geschmeidig zu machen.

Wothly's Urancollodion gibt in kurzer Zeit schöne zarte Bilder von guter Haltbarkeit. Das Ueberziehen mehrerer Bogen Papier nimmt allerdings weniger Zeit in Anspruch als das Silbern eines Blattes Papier durch Schwimmen im Silberbad, allein trotzdem ist das Verfahren bald wieder ausser Gebrauch gekommen, weil es durchaus nicht billiger als das Albuminverfahren ist, mehr Umsicht zur Ausführung braucht und überdies die Bilder bald durch Abblättern der Collodionschicht leiden.

Zu Versuchen mit Wothly's Process können Ost's Angaben benutzt werden, welcher in der Richtung der Patentbeschreibung arbeitete[5]): 1) Man stellt ätherreiches Collodion dar, indem man dickflüssiges Collodion mit gleichem Volumen Aether verdünnt und dann auf je 100 ccm dieses Collodions 4 bis 5 Tropfen Firniss oder einige Tropfen Ricinusöl und eine ganz kleine Menge Canadabalsam zusetzt. 2) Stellt man eine Lösung von 1 Th. salpetersaurem Uranoxyd in 2 Th. Alkohol her, und 3) eine Lösung von 1 Th. Silbernitrat in $^1/_2$ Th. Wasser. Man mischt nun 9 Th. Uranlösung mit 1 Th. Silberlösung, filtrirt und fügt es zu 16 Th. des obigen Collodions (Wothly fügt dann noch ganz wenig Salpetersäure zu). Vermehrung des Silbernitrats im Collodion gibt rascher und intensivere Bilder.

Das sensibilisirte Urancollodion hält sich 3 bis 4 Tage im Dunkeln. Ebenso lange hält sich auch collodionirtes Papier. Die alkoholischen Uran- und Silberlösungen halten sich aber getrennt im Finstern Monate lang.

Die copirten Bilder werden mit verdünnter Essig- oder Salzsäure (1:200), dann gut mit Wasser gewaschen, im Schwefelcyangoldbad (s. 297) vergoldet, dann fixirt.

Die mit „Uran-Collodion" überzogenen Papiere geben kräftige Copien, wenn das Papier eine gewisse Menge Feuchtigkeit besitzt. Belichtet man ziemlich trockenes Papier, so entsteht nur langsam ein mattes kraftloses Bild, das sich sofort kräftig entwickelt, wenn man darauf haucht. Beim Vergrössern in der Solar-Camera konnte das Papier dadurch viel empfindlicher gemacht werden, dass man es während des Belichtens durch einen Schlauch mit heissen Wasserdämpfen sättigt[6]).

Dem Chlorsilber-Uran-Collodion wurde von Liesegang[7]) salpetersaures Nickeloxydul zugesetzt, welches die Drucke brillanter macht. Cobalt- und Kupfernitrat erwiesen sich nutzlos.

Vorschriften zu Wothly's Uran-Collodion mit Chlorplatin s. Phot. Correspondenz 1865. S. 300 und Phot. Archiv 1866. S. 169.

5) Phot. Corresp. 1865. S. 15 und 49. — S. auch Liesegang (Phot. Archiv. 1865. S. 46); derselbe setzt 1 Procent Ricinusöl oder venetianischen Terpentin zu.
6) Phot. Archiv. 1865. S. 329.
7) Ebendaselbst.

SIEBENUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

DAS BAD-COLLODION-TROCKENVERFAHREN.

Literatur:

Russel, Tanninprocess. 2. edit. 1866; deutsche Ausgabe der 1. Aufl. 1862 von Weiske; 2. Aufl. 1866 von de Roth. — Constant, Le collodion sec. 1873; deutsch Phot. Corresp. 1873 und 1874. — Bollmann, Die neuesten Verfahren auf trockenen Platten. 1863. — Otté, Londscape Photography. 1858; 2. Aufl. 1859. — Ackland, How to take stereoskope pictures (collodio-albumin-process). 1857. — Barnes, The dry collodion process. 1. Aufl. 1856; 2. Aufl. 1857. — Bertrand, Recueil de formules pour la photographie sur collodion sec et humide etc. 1862. — Biazzari, Processo del collodione secco al tannino. 1864. — Boivin, Procédé nouveau de collodion sec. 1866; 2. Aufl. 1875. — Burgess, Photographic manual. 1. Aufl. 1864; 2. Aufl. 1865. — Chevalier, L'Etudiant photographe. 1867. — Chevalier, Méthodes photographiques perfectionées. 1859. — Hardwich, A manual of photographic chemistry; deutsche Ausgabe: Manual der photographischen Chemie. 1863. — Heinlein, Photographicon. 1864. — Herling, Traité de photographie sur collodion sec. 2. Aufl. 1855. — Kemp, Description of certain dry processes in photography. 1863. — Perrot de Chaumeuse, Collodion sec. 1863. — Schnauss, Photographisches Lexicon. 1860; 1864; letzte Aufl. 1880. — Schnauss, Das einfachste Trocken-Verfahren (mit Rosinen). 1863. — Sutton, Description of certain instantaneous dry collodion processes. 1864; deutsch von De Roth, Beschreibung eines augenblicklichen Trockenverfahrens. 1865. — Towler, Dry plate photography. (Tanninprocess.) 1865. — Ferner sind in den meisten Lehrbüchern für Photographie von 1855 bis Ende der Siebziger Jahre verschiedene Collodion-Trocken-Processe beschrieben; es sei hierfür auf die Literatur des nassen Collodion-Processes verwiesen. In den Zeitschriften der genannten Periode finden sich viele Hunderte von grossentheils werthlosen Abhandlungen über das Collodion-Trockenverfahren.

I. Geschichte.

Sensibilisirt man eine Schicht von Jodbrom-Collodion durch Baden in einer Silbernitratlösung, so erreicht man die höchste Empfindlichkeit, wenn man die Schicht noch nass mit dem anhaftenden Silberbad in der Camera belichtet. Spült man die Platte mit destillirtem Wasser ab, so wird sie viel unempfindlicher, ohne indessen ihre Lichtempfindlichkeit ganz zu verlieren, was schon Archer 1851 bekannt war; dem Gallus- oder Pyrogallol-Entwickler muss aber dann Silbernitrat zugesetzt werden oder die exponirte Platte vor dem Entwickeln in ein Silberbad getaucht werden, damit sich der Silberniederschlag während des Entwickelns bilden kann, welcher das Bild erzeugt. Die Lichtempfindlichkeit gewaschener und getrockneter Collodionplatten bleibt, wie erwähnt, sehr gering.

Diese eigenthümliche Erscheinung hatte lange die Verwendung trockener Collodionplatten gehindert, als durch verschiedene Entdeckungen bewiesen wurde, dass eine Collodionplatte mehrere Tage empfindlich bleibt, wenn man sie mit zerfliesslichen Salzen: salpetersaurer Magnesia oder salpetersaurem Zinkoxyd, mit fetten Körpern, wie Glycerin, oder Substanzen von nicht krystallinischem Gefüge, wie Gelatine, Metagelatine, Eiweiss, Bernstein oder Harz etc. überzieht (s. Theil II, Heft 7 dieses Handbuches S. 109 und 154).

Spiller und Crookes empfahlen zerfliessliche Salze, Ziegler in Barcelona Leinsamenschleim zum Conserviren der empfindlichen Platten. Dr. Norris überzog mit Gelatine; Maxwell Lyte mit Gummi arabicum und Metagelatine; Llewelyn mit Sauerhonig (Oxymel); Dupuis mit Dextrin; mit einem Worte, alle möglichen Substanzen, welche die Eigenthümlichkeit besitzen, weder zu trocknen noch zu krystallisiren, wurden im Anfang der Fünfziger Jahre versucht und angepriesen (vergl. Theil II, Heft 7, S. 154).

Harze wurden in's Collodion von Robiquet und Duboscq 1855 eingeführt (s. Th. II, S. 109), aber Abbé Desprats in Louhans war der Erste, welcher einen sichern Schritt auf der Bahn des trocknen Verfahrens that. Als er im Herbst des Jahres 1855 den Versuch machte, ein fehlerhaftes Collodion durch Harzzusatz ($^1/_2$ Procent) zu verbessern, bemerkte er, dass ein solches Collodion die auffallende Eigenthümlichkeit zeigte, durch blosses Abwaschen nach dem Empfindlichmachen zur trocknen Verwendung geeignet zu werden[1]). Dies vom theoretischen Standpunkte höchst interessante Verfahren wurde auf folgende Weise ausgeführt. In 200 g Collodion wurde 1 g gewöhnliches gepulvertes Harz gelöst und das Collodion wie gewöhnlich aufgetragen und empfindlich gemacht, dann aber mit destillirtem Wasser abgewaschen und getrocknet. In diesem Zustande blieb es mehrere Tage empfindlich.

Statt des Harzes bediente sich Duboscq des Bernsteins[2]), Hardwich des Glycyrrhizins[3]) und andere Forscher anderer Substanzen als Zusatz zum Collodion.

Einen wesentlichen Fortschritt machte erst Taupenot Ende 1855 durch sein Verfahren auf Albumin-Collodion[4]), welches sich durch treffliche Resultate auszeichnete und bald allgemeine Verbreitung fand. Allerdings hatten schon Andere vor ihm die günstige Wirkung von Albumin im Collodionprocess beobachtet[5]).

1) La Lumière. 1855. S. 202.

2) Comptes rendus. 1856. Bd. 43, S. 1194. Horn's Phot. Journ. Bd. 7, S. 51.

3) Journ. Phot. Soc. London. 1857. Bd. 4, S. 5. Horn's Phot. Journ. Bd. 4, S. 61. Kreutzer's Jahrber. Phot. 1857. S. 103.

4) Comptes rendus. 1855. Bd. 41, S. 383. Journ. Phot. Soc. London. 1856. Bd. 3, S. 102. Bull. Soc. franç. 1856. S. 17.

5) Dass eine Combination von Albumin und Collodion unter Umständen grosse Empfindlichkeit geben kann, publicirte William Law im September 1854 (Journ. Phot. Soc. London. 1854. Bd. 2, S. 47); er fand, dass eine mit jodirtem Albumin (Eiweissprocess auf Glas, Theil II dieses Werkes S. 99) überzogene Glasplatte nach dem Collodioniren und Silbern mittelst des gewöhnlichen nassen Collodion-Verfahrens empfindlichere (?) und kräftigere Platten liefert, als eine mit reinem Albumin überzogene Wenn auch diese Beobachtung nur theilweise richtig ist, so lenkte sie doch die Aufmerksamkeit auf diese Combination. — Mayall theilte am 3. Mai 1855 in der Londoner Photographischen Gesellschaft mit, dass Zusatz von Albumin und Essigsäure zum gewöhnlichen Silberbade den Collodionplatten nach dem Waschen und Trocknen grössere Empfindlichkeit gibt (Journ. Phot. Soc. London. 1855. Bd. 2, S. 163) und bald darauf im selben Jahre erfolgte Taupenot's Mittheilung über seinen Collodion-Albuminprocess, der lange Zeit der beste Trockenprocess blieb.

Nachdem Taupenot die Glasplatte mit gewöhnlichem Collodion überzogen hatte, machte er sie in einem essigsauren Silberbade empfindlich, spülte sie dann mit der grössten Sorgfalt ab und liess abtropfen. Darauf wurde sie mit gewöhnlichem jodirten oder gegohrenem Eiweiss überzogen.

Einmal trocken, sind die so präparirten Platten unempfindlich gegen Licht und lange haltbar. Einige Tage vor der Verwendung brachte Taupenot dieselben in ein essigsaures Silberbad und spülte sie dann wieder ab. Jetzt sind sie empfindlich und bleiben es sehr lange Zeit.

Die Exposition dauert zwei- bis dreimal so lange, wie beim feuchten Collodion. Man entwickelt, wie beim Wachspapier, mit Gallussäure (später wurde Pyrogallol benutzt) und fixirt mit unterschwefligsaurem Natron.

Ueber die besten Formeln für dies Verfahren weichen die einzelnen Forscher sehr ab. Die Vorschriften für gewöhnliches Collodion und Albumin, welche wir oben gegeben haben, sind auch hier zu empfehlen.

Fothergill[6]) modificirte das Taupenot-Verfahren, indem er die gesilberte und gewaschene Jodbrom-Collodionplatte mit reiner Eiweisslösung (ohne Jodsalze) überzog und dadurch das zweite Silberbad überflüssig machte; Pritchard benutzte Albumin und Ammoniak (z. B. 100 Eiweiss, 100 Wasser, 4 Ammoniak). Fothergill war der erste, welcher beobachtete, dass die Präservative von den Jodbromsilber-Collodionplatten abgespült werden können und dass noch immer genug davon zurückgehalten wird, um die Wirkung wahrzunehmen.

Auch Petschler und Mann hatten das Taupenot'sche Verfahen im Jahre 1860 in eigenthümlicher Weise abgeändert[7]), indem sie statt des jodirten Albumins sich eines chlorirten bedienten und die Glasplatte am Feuer trockneten. Die so getrockneten Platten sind ziemlich unempfindlich, erhalten aber volle Empfindlichkeit, wenn man sie einfach mit Wasser abspült und an der Luft trocknen lässt. Die Theorie dieser eigenthümlichen Thatsache ist ziemlich einfach. Bei Ueberschuss von Chlornatrium ist das Häutchen unempfindlich, wenn man aber dies Salz entfernt, bleiben auf der Glasplatte neben Jodsilber auch Spuren von reinem Chlorsilber, die lichtempfindlich sind.

1861 hatte Major Russel ein Trockenverfahren auf Collodion veröffentlicht, welches gute Resultate lieferte. Major Russel bedeckte die Glasplatte zuerst mit Gelatine, dann mit Jodbrom-Collodion, welches empfindlich gemacht und gewaschen wurde. Darauf wurde die Glasplatte mit Tannin überzogen und getrocknet. Die anderen Operationen stimmen mit dem gewöhnlichen trockenen Verfahren überein. Die Gelatine soll das Anhaften der Schicht befördern, sie kann aber auch weggelassen werden[8]).

England setzt 1863 dem Tannin Honig zu[9]), wodurch eine gewisse Menge Feuchtigkeit in der Schicht zurückgehalten werden soll.

Später versuchte man durch Anwendung von Gemischen aus Tannin, Gallussäure, Gummi, Zucker nebst Zusätzen von Kaffedecoct oder gebranntem

6) Fothergill gab sein Verfahren 1858 an; vergl. seine Vorschriften Phot. Archiv. 1860. S. 183.

7) Vergl. die Vorschriften in Phot. Archiv 1860; ferner Hardwich's Manual d. phot. Chemie 1863.

8) Russel's Tannin-Verfahren s. Phot. News. 1861. S. 135; ferner alle Zeitschriften von 1861 ab und Handbücher der Photographie.

9) Phot. Archiv. 1862. S. 137.

Zucker („Caramel") den Bad-Collodion-Trockenprocess zu verbessern, ohne dass damit wesentliche Fortschritte erreicht worden wären.

Eine Verbesserung des Tanninverfahrens wurde aber von Professor Draper in Newyork gemacht: nämlich die Verwendung eines heissen Hervorrufers[10]). Anthony aus Newyork steigerte 1862 die Empfindlichkeit, indem er die Tanninplatten vor der Belichtung den Dämpfen verdünnten Ammoniaks aussetzte, während Glover dasselbe nach dem Belichten vornahm. Schon 1861 war von Mudd mitgetheilt worden[11]), dass Trockenplatten mit neutralem Pyrogallol ohne Silbernitrat-Zusatz entwickelt werden können. Im Jahre 1862 entdeckte Russel und mit ihm fast gleichzeitig Leahy, wahrscheinlich durch obige Beobachtungen angeregt, die alkalische Pyro-Entwickelung, welche an Empfindlichkeit die saure Gallus- oder Pyrogallol-Entwickelung übertraf. Damit war die wichtigste Verbesserung in der Hervorrufung gegeben, welche erst im Emulsionsprocess ihre vollen Früchte trug.

II. Allgemeine Eigenschaften von trockenen Bad-Collodionplatten.

Sobald an dem Jodbromsilber noch Spuren von Silbernitrat anhaften, ist es lichtempfindlich; Jod-, Brom- oder Chlorkalium u. dergl. zersetzen diese Spur und vermindern die Empfindlichkeit sehr bedeutend. Substanzen, welche die Lichtempfindlichkeit der gewaschenen Jodbrom-Collodionschichten bewahren (präserviren) oder richtiger vermehren, nennt man bekanntlich Präservative oder Sensibilisatoren (vergl. Theil I, Heft 1 und Theil II, Heft 6 dieses Werkes).

Bei Jodsilber zeigen im Allgemeinen Präservative wie Tannin, Gallussäure eine auffallendere Wirkung als bei Bromsilber; dies gilt namentlich

10) Phot. Archiv. 1862. S. 117. Die exponirte Platte wird mit heissem Wasser übergossen, dann der nicht erwärmte Entwickler aufgegossen. Die Belichtung soll bis $^1/_{20}$ reducirt worden sein. — Dr. Ino Ryley hatte 1858 vorgeschlagen, heisses Wasser bei Collodion-Albuminplatten vor dem Belichten anzuwenden. — Worthley warnt, die Temperatur von 80° C. zu übersteigen (Phot. News. Juni 1862).

11) Mudd machte 1861 zuerst darauf aufmerksam, dass man Collodion-Albumin-Trockenplatten (mit Jodbromsilber) mit reiner wässeriger Pyrogallussäure ($^1/_2$ proc.) in allen Details entwickeln könne, ohne dass man Silbernitrat und Säure zuzusetzen braucht (Phot. News. Bd. 5, S. 386. Kreutzer's Zeitschr. 1861. Bd. 4, S, 131). — Das ganze Verdienst des Vorschlags wurde aber später von Mudd seinem Assistenten Wardley zugeschrieben. Später, am 23. October 1861, machte Wharlow Simpson auf diesen Entwickelungsmodus aufmerksam und wies auf dessen theoretische Tragweite hin, da damit der Beweis geliefert war, dass die Trockenplatten auch ohne die Gegenwart von Silbernitrat entwickelt werden können. Das Bild entwickelt sich auf Albuminplatten schnell und sehr vollkommen, muss aber mit Pyrogallol, Silbernitrat und Citronensäure gekräftigt werden. Nach Simpson gelingt diese Art von Entwickelung auch auf Fothergill-Platten, auf Tanninplatten und auf Norris' Trockenplatten, welche letztere nicht einmal eine Spur freies Silbernitrat enthalten. Um die Frage aber zu entscheiden, wusch Simpson eine sensibilisirte Jodbrom-Collodionplatte, entfernte jede Spur freies Silbernitrat durch viertelstündiges Baden in Chlorammonium-Lösung, belichtete und behandelte mit reiner Pyrogallol-Lösung; auch in diesem Falle entwickelte sich ein sehr vollkommenes, aber sehr dünnes Bild. Simpson schloss daraus, dass Pyrogallol allein im Allgemeinen eine entwickelnde Kraft auf Jodbromsilber hat. Die auf diese Weise entwickelten Bilder sind viel weicher, als die mit Pyro und Silber. — Eine heisse reine Pyrogallol-Lösung gestattet die Abkürzung der Exposition auf $^1/_4$ (Brit. Journ. Bd. 8, S. 376. Kreutzer's Zeitschr. Bd. 5, S. 102).

für Entwickelung mit saurem Pyrogallol und Silbernitrat. Deshalb nimmt man für derartige ältere Processe Jodbrom-Collodion mit überwiegendem Jodgehalt. Für alkalische Pyro-Entwickler eignen sich bromreiche Präparate oder reines Brom-Collodion am besten[12]).

III. Präparation von Bad-Collodion-Trockenplatten.

Die Platten müssen zuvor mit verdünntem geschlagenen Eiweiss (s. dieses Heft S. 249) oder verdünnter (1 : 1000) Gelatinelösung (s. Theil II, Heft 7, S. 143) überzogen, oder (was weniger sicher ist) mit Kautschuklösung gerandet werden. Sonst haftet das Collodion-Häutchen nicht fest genug und löst sich in den zahlreichen Bädern und Waschungen ab; das Häutchen ist überhaupt sehr leicht verletzlich.

Als Silberbad dient das gewöhnliche Negativ-Silberbad (Heft 7, S. 147), nämlich 100 g Silbernitrat, 1000 ccm Wasser, 25 ccm Jodkaliumlösung (1 : 1000) und 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure. Jodreiche Collodien brauchen 2 bis 3 Minuten, Bromcollodien bis 15 Minuten zum völligen Silbern.

Gute Collodion-Recepte für Bad-Trockenplatten sind z. B.:

	I.	II.	III.
Collodionwolle	6 Th.	5 Th.	7 Th.
Alkohol	240 „	240 „	320 „
Aether	240 „	240 „	320 „
Jodammonium	2 „	— „	2 „
Jodcadmium	1 „	— „	— „
Bromcadmium	2 „	8 „	5 „

I. Russel's ältere Vorschrift zum Tannin-Verfahren geeignet für saure und alkalische Entwickelung. — II. Russel's spätere Vorschrift zum Tannin-Verfahren für alkalische Entwickelung. Im Silberbad muss man 10 bis 15 Minuten silbern. — III. Abney's Collodion zum Albumin-Bier-Process[13]).

Das Silberbad wird abgespült und die ersten Waschwässer separat gesammelt, damit sie zur Wiedergewinnung des Silbers bei Seite gestellt werden können. Man legt z. B. die Platte nach dem Silberbad nach einander in

12) Während also Jodsilber durch Tannin, Gallussäure, Pyrogallussäure, Morphin etc. stark sensibilisirt wird, äussern sie auf Bromsilber nicht selten eine schwache, ja sogar eine zum Theil umgekehrte Wirkung; sie machen dasselbe nicht nur nicht empfindlicher, sondern sogar in manchen Fällen weniger empfindlich. Vogel zeigte, dass die eigenthümliche Erscheinung dann auftritt, wenn das Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat präparirt und gewaschen wurde. Diese mit Silbernitrat-Ueberschuss angefertigten gewaschenen und getrockneten Bromsilber-Platten erhielten durch die Sensibilisatoren keine Vermehrung der Empfindlichkeit, wohl aber zeigten die Bromsilberplatten, in denen ein kleiner Ueberschuss von Chlorcalcium das freie Silbernitrat zersetzt hatte, durch Tannin, Gallussäure, Pyrogallussäure und Morphin eine sehr erhebliche Empfindlichkeitssteigerung. Die mit diesen Körpern überzogenen Bromsilber-Platten entwickelten sich in letzterem Falle äusserst rasch und mit grosser Intensität, während die nicht überzogenen nur langsam ein sehr blasses, flaues Bild lieferten. Der Grund mag darin zu suchen sein, dass der Sensibilisator das vorhandene freie Silbernitrat zersetzt; der starke Sensibilisator (Silbernitrat) wird zerstört und ein schwächerer tritt an seine Stelle. (Phot. Mitth. 1876. Bd. 13, S. 30).

13) Abney's Instruction in Photography. 1882. S. 112.

zwei Cuvetten mit destillirtem Wasser (Fig. 163), Sehr gut ist es auch, die abtropfenden Silberlösungen auf einem Trichter (Fig. 164) zu sammeln.

Hierauf wird meistens mit gewöhnlichem Wasser abgespült oder man lässt (z. B. beim Eiweissprocess) absichtlich noch etwas Silbernitrat an der Schicht und giesst dann das Präservativ auf; die erste Portion lässt man rasch abfliessen, damit sich nicht Schleier und Wolken von Fig. 165 bilden. Bleiben Tropfen von Präservativ mit etwas Silbernitrat an der Platte stehen, so bilden sich Flecken von Fig. 166. Man giesst dann zum zweiten Male Präservativ auf und lässt die Platten aufrecht (mit der unteren Kante auf Fliesspapier) trocknen. Ueber das Trocknen s. dieses Heft S. 252 (bei Collodion-Emulsion).

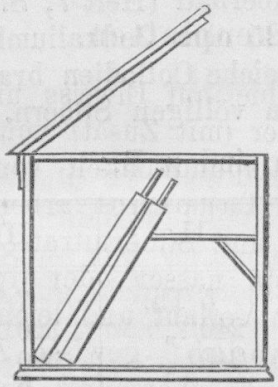

Fig. 163.
Cuvetten zum Silbern und Waschen der Platten.

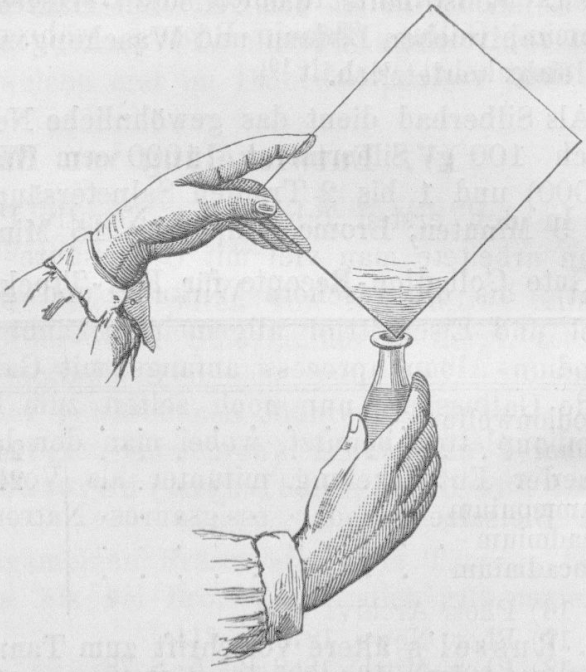

Fig. 164. Abgiessen des Negativ-Collodions.

Fig. 165. Marmorflecken.

Fig. 166. Abtropfflecken.

Die Präservative müssen zweckentsprechend gewählt werden (s. S. 320).

Die Schicht der Collodion-Trockenplatten wird mitunter durchlöchert, wenn krystallisirende Stoffe in dem Präservativ sind. Manche krystallisirende Stoffe sind dennoch verwendbar, wie z. B. Gallussäure, Bleizucker. Auch kann man, um etwaige Krystallisationen zu verhindern, Rohrzucker zusetzen [14]).

Auch auf die Farbe des Bildes hat das Präservativ Einfluss, z. B. gibt Gelatine und Gummi als Präservative schwärzliche, Tannin röthliche, Albumin gelbliche Negative, sobald saure Pyrogallol-Entwickelung (Anwendung von Essigsäure nebst Silbernitrat) verwendet wird [15]).

14) Phot. Mitth. 1869. Bd. 6, S. 106. Phot. Archiv.
15) Sutton, Phot. Journ. 1862. S. 144.

Die Haltbarkeit der Collodion-Bad-Trockenplatten ist sehr verschieden. In der Regel neigen Schichten umso mehr zur raschen Zersetzung, je schlechter das Silbernitrat ausgewaschen ist. Borghardt fand Tanninplatten 15 Monate nach der Präparation verwendbar[16]). Ferrier erzeugte 1878 noch gute Negative auf Taupenot-Platten, die 1863 (also 15 Jahre früher) präparirt worden waren[17]).

Nach Towler bleibt die ursprüngliche Empfindlichkeit von Morphin-, Kaffeeplatten dagegen kaum einen Tag constant und arbeiten dieselben häufig nach 8 Tagen fehlerhaft. Albuminplatten dauern länger als die genannten[18]).

Poitevin ordnet die Collodion-Trockenverfahren in Bezug auf Gleichmässigkeit, Brillanz, Reinheit und Harmonie des Negativs: Taupenot-, Harz-, Albumin-, Gallus-, Tannin-Process, während die Leichtigkeit der Präparation sich umgekehrt verhält[19]).

IV. Entwickelung von Bad-Trockenplatten.

In den ersten Jahren der Negativ-Photographie auf Eiweiss und Collodion arbeitete man viel mit Gallussäure-Entwickler (mit Zusatz von Silbernitrat), bis die raschere Wirkung und grössere Empfindlichkeit von Pyrogallol und Eisenvitriol allgemein bekannt wurde. Taupenot arbeitete im Collodion-Albuminprocess anfangs mit Gallussäure und Silbernitrat. Später wurde Gallussäure nur noch selten zum Entwickeln nasser oder trockener Collodionplatten benutzt, wobei man den langsamen Verlauf und leichte Controle der Entwickelung mitunter als Vortheil hervorhob; gewisse Zusätze, z. B. Bleisalze[20]) oder essigsaures Natron oder phosphorsaures Natron[21])

16) Phot. Archiv. 1874.
17) Phot. News. 1878 S. 614.
18) Phot. Mitth. 1868 Bd. 5, S. 78.
19) Phot. News. 1876. S. 249.
20) Carey Lea studirte die Einführung verschiedener metallischer Salze in das Gallussäure-Entwicklungsbad genauer. Eine besonders günstige Wirkung bringt das Bleiacetat, eine etwas geringere das Bleinitrat hervor (vgl. Th. II, Heft 6, S. 31 und 89). Es ist nicht rationell die durch Mischen von Bleizucker und Gallussäure-Lösung entstehende trübe Flüssigkeit zum Entwickeln zu verwenden, sondern man setze so lange Essigsäure zu, bis der Niederschlag von gallussaurem Blei sich gelöst hat. Lea empfiehlt zur Entwickelung von Positiven auf Chlorsilber-Papier 0,4 Th. Gallussäure in 100 Th. Wasser zu lösen, 3 Th. Bleizucker gelöst in 24 ccm Wasser zuzusetzen und dann Essigsäure hinzuzufügen, bis dieser Niederschlag sich wieder auflöst; das Gemisch wird mit 500 ccm Wasser verdünnt und vor dem Gebrauch 200 ccm Wasser mit einigen Tropfen Silberlösung versetzt dazugemischt. Der Zusatz von Silberlösung ist überflüssig, wenn an dem zu entwickelnden Chlorsilberpapier etc. genügend viel vom Silberbad anhaftet (Philadelphia Photographer 1864. S. 97. Phot. Archiv. 1864. S. 438).

Zur Entwickelung von Negativen auf Collodion (nasses Verfahren) mit Bromjod nimmt Lea lieber ein Gemisch von 5 Th. Gallussäure, 50 Th. Bleinitrat und 500 Th. Wasser, weil dasselbe sofort klar ist und nicht den Zusatz von viel Essigsäure braucht, wie es die Anwendung des Bleizuckers erfordert. Durch die Vermeidung der Essigsäure wird die Entwicklung beschleunigt. Obiger Entwickler braucht keine längere Exposition als Pyrogallol, aber eine längere als Eisenentwickler; letzterer wirkt viel rascher. Der Gallus-Entwickler neigt gar nicht zur Verschleierung, viel weniger als Eisenvitriol, selbst wenn man 6 Minuten lang entwickelt (Phot. Archiv. 1864. S. 441).

21) Boivin entwickelt Jodbromsilber-Trockenplatten, welche mit einem Gemenge von Leinsamenschleim und Eiweiss präservirt sind mit folgender Lösung: 2 g Gallussäure, 5 g Alkohol, 500 ccm Wasser, wozu 80 ccm einer 5 proc. essigsauren

wirken bei Gallussäure als Beschleuniger. Gemische von Pyrogallol und Gallussäure gestatten kürzere Belichlung als Gallussäure allein, aber längere als Pyrogallol für sich. — Andere Angaben über diesen Gegenstand, welche hauptsächlich auf das Eiweissverfahren mit Entwickelung Bezug haben, s. Theil II dieses Werkes Heft 6, S. 31 und 95; ferner Heft 7, S. 166, Note 250.

Die saure Pyro-Entwickelung stellt man in folgender Weise her: A) 1 Theil Pyro in 10 Theilen Alkohol. B) 10 Theile Silbernitrat, 10 bis 60 Th. Citronensäure in 500 Th. Wasser.

Vor dem Gebrauche spült man die Platte mit Waser gut ab, mischt in einem Glase ungefähr 10 ccm destillirtes Wasser mit 2 bis 3 Tropfen (ja selbst 20 Tropfen) Pyro-Lösung (A), filtrirt und giesst dies auf die Platte auf; dann fügt man 1 bis 2 (eventuell 8) Tropfen Silberlösung (B) zu. Zeigt sich zu viel Contrast und Mangel an Halbtönen, so fügt man mehr Pyro zu; kommt das Bild rasch und ohne Kraft, so ist Zusatz von Silberlösung angezeigt. (Vergl. über saure Pyro-Entwickelung auch beim nassen Collodion-Verfahren Heft 7.)

Saure Eisenvitriol-Entwickelung gibt nicht so reine Platten als Pyro.

Als alkalische Pyro-Entwickelung kann dienen[22]): Man legt die Platte einige Minuten in Wasser, übergiesst mit 30 ccm Wasser und 20 bis 30 Tropfen Pyro-Lösung (1 Th. Pyrogallol, 8 Th. Alkohol), lässt einige Male herumfliessen, giesst in das Glas, fügt 10 Tropfen kohlensaure Ammoniak-Lösung (1 Th. auf 30 Th. Wasser) und 2 bis 3 Tropfen Bromkalium-Lösung (1 : 40) zu. Das Bild wird in der Regel mit allen Details, aber sehr schwach erscheinen, und muss nach dem Waschen mit Pyrogallol, Citronensäure und Silbernitrat (s. S. 268) verstärkt werden. Hierauf wird mit unterschwefligsaurem Natron fixirt.

V. Bad-Trockenplatten mit Silbernitrat-Collodion.

Das Silbernitrat-Collodion kann ganz gut zur Präparation von Trockenplatten dienen. Am besten lassen sich auf diese Weise durch Baden in Bromkaliumlösung (1 : 8) Bromsilberplatten mit überschüssigem Bromid herstellen, welche nach dem Waschen mit einem Präservativ überzogen und alkalisch entwickelt werden. (S. Theil II, Heft 7, S. 199.)

Es wurden auch complicirtere Vorschriften für Trockenverfahren mit Silber-Collodion gegeben. Boivin stellt ein Collodion aus 60 ccm Aether, 40 ccm Alkohol von 40°, 1 g Pyroxylin und 1 g Silbernitrat in möglichst wenig Wasser (ohne Säure) gelöst dar. Dieses Collodion hält sich im Kühlen und Dunkeln unbegrenzt lang; eine schwache Opalescenz schadet nicht. Eine damit überzogene Platte wird nach dem Erstarren der Schicht gebadet in 100 cc Wasser, 2 g Jodcadmium, 1 g Jodammonium, 2 g Jodkalium, 1 bis 2 g Bromkalium und dann gewaschen. Der Ueberzug besteht aus dem Weissen von 6 Eiern, welche mit Glasscherben geschüttelt wurden, 6 g Dextrin und 6 g Traubenzucker in 50 ccm Wasser, je $1^1/_2$ g Jodkalium und Jodammonium und je $^1/_2$ g Bromkalium und Bromammonium und

Natron- oder phosphorsauren Natronlösung gegeben wird. Die Entwickelung geht schon in diesem Gemisch allein vor sich; kommen die Details ungenügend, so setzt man einige Tropfen Silberlösung zu; kommt das Bild zu rasch, etwas Essigsäure. Phosphorsaures Natron gestattet eine kürzere Belichtung als das Acetat (Phot. Archiv. 1867. S. 15). Aehnliche Vorschriften gab Bourn (Bull. Soc. franç. 1873. S. 252. Phot. Archiv. 1873. S. 212) für Collodion-Trockenplatten.

22) Vorschrift nach Constant („Le Collodion sec.") Phot. Corresp. 1874. S. 40.

etwas Jod in Blättchen. Bis hierher können die Operationen am Tageslicht vorgenommen werden. Sensibilisirt wir durch Baden in einer Silberlösung (100 ccm Wasser, 6 bis 8 g Silbernitrat, 8 bis 10 ccm Eisessig), welche nach einer Minute abgewaschen wird (Procédé au Collodion sec. 1876. 8).

VI. Anwendung von Präservativen im Bad-Collodion-Trockenprocess.

Die photographischen Collodion-Trockenplatten werden meist mit organischen Stoffen, sog. Präservativen, überzogen. Dabei bemerkt man (worauf schon Wortley[23]) aufmerksam gemacht hat) eine dreifache Wirkung:

1) Wird den Platten grössere Empfindlichkeit, Dichte und Kraft ertheilt und werden sie dadurch geeigneter zum Copiren.

2) Soll die lichtempfindliche Schicht gegen schädliche atmosphärische Einflüsse schützen und sie haltbarer machen.

3) Wirken sie mechanisch, indem sie die Poren des Collodionhäutchens offen halten und dem Entwickler den Zutritt erleichtern.

Nicht jedes organische Präservativ erfüllt jede dieser Bedingungen gleich gut (s. S. 317).

Die Präservative werden entweder in dem Jodbrom-Collodion aufgelöst, dann die collodionirte Platte gesilbert, gewaschen und getrocknet (Harztrockenverfahren) oder die Platten werden mit einem einfachen Jodbrom-Collodion überzogen, gesilbert, gewaschen, dann mit dem Präservativ überzogen und getrocknet[24]). Die letztgenannte Methode lässt eine ausgedehntere Verwendung zu, weil hiermit Präservative verwendet werden können, welche in dem Collodion nicht aufgelöst werden können, sei es nun, weil sie in Aether-Alkohol unlöslich sind oder das Jodbrom-Collodion zersetzen würden, sei es, dass sie das Silberbad ruiniren würden oder überhaupt die Anwesenheit des Silberbades nicht vertragen und sie erst nach dessen Wegwaschung aufgetragen werden können.

Harze im Collodion. Setzt man einem Jod- oder besser Jodbrom-Collodion eine kleine Menge eines Harzes zu, so eignet es sich zum Trockenverfahren: die collodionirte Platte wird wie gewöhnlich gesilbert und gewaschen und mit saurer Pyrogallollösung und Silbernitrat oder Eisenvitriol und Silbernitrat oder auch alkalisch entwickelt. Die Belichtung muss 3 bis 5 mal so lang als für nasse Platten genommen werden [nach Harnecker doppelt so lang[25])].

Die Anwendung der Harze im Collodion wurde von Robiquet und Duboscq 1855 eingeführt und von Desprats zuerst näher studirt. (Geschichte dieses Verfahrens s. S. 313).

Der Zusatz von Harz richtet sich nach der Zähigkeit des Collodions. Für ein mürbes Collodion nimmt man weniger, für ein zähes mehr Harz. Desprats setzte anfangs dem ersteren $^1/_2$ Procent, dem letzteres 2 Procent Harz zu[26]), später setzte er das Quantum auf 0,1 Procent herab[27]); es genügt sogar 0,05 Procent Harz.

Es wurde von Desprats meist Colophonium und Benzoëharz in Anwendung gebracht[28]). Auch Teschard bediente sich des Colophoniums, von welchem er

23) Brit. Journ. 1876. Bd. 23, S. 65.

24) Nur in nicht zu berücksichtigenden Ausnahmefällen wurde das „Präservativ“ in dem Silberbad, in welchem die collodionirten Platten sensibilisirt wurden, aufgelöst (s. S. 313).

25) Phot. Mitth. 1869. Bd. 5, S. 7.

26) Lumière. 1857. S. 35 und 38. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 198. Auch Sunders van Loo setzte dem Jodcollodion 1 bis 2 Procent Harz zu.

27) Moniteur de la Phot. 1864. Horn, Phot. Journ. Bd. 21, S. 23.

28) Phot. Archiv. 1864. S. 287. Er wendete unpractischer Weise ein Jodkalium-Collodion ohne Bromid an.

dem Jodbrom-Collodion 1 Procent zusetzte[29]), welcher Zusatz aber zu gross ist und nach Lud. Angerer um 1/3 vermindert wird[30]), um die Sprödigkeit des Collodions zu verhindern; letzterer erhielt mit Balsam dieselben Resultate. Meynier setzt dem Collodion 1/4 Procent Benzoëharz zu; er zieht dieses Trockenverfahren dem Russel'schen vor[31]).

Glover hatte zuerst 1 Theil Harz pro 450 Th. Negativ-Collodion empfohlen[32]), später ging er auf 1/4 für 480 herunter[33]). Mit diesen homöopatischen Dosen erhielt er empfindlichere Platten als mit dem „Fothergill-Verfahren"; dieselben ruinirten ihm auch das Silberbad nicht im mindesten, welche Befürchtung öfters ausgesprochen wurde und welche von England auch später noch aufrecht erhalten wurde[34]).

Jane setzte einem Jodbrom-Collodion 0,3 Procent Colophonium zu, aber übergiesst sie nach dem Silbern und Waschen mit einem Dextrin-Kampfer-Präservativ[35]); man braucht die Platten nicht gleich zu entwickeln, sondern kann dies erst mehrere Tage nach der Belichtung vornehmen.

Es wurden vielerlei Harze im Collodion versucht und angewendet: Fichtenharz[36]), Jalappharz[37]), Bernstein[38]), Mastix, Copal, Canadabalsam, Guajak[39]), welches letztere gute Resultate gibt[40]), nach Boivin bessere als andere Harze[41]), und sich dadurch auszeichnet, dass er stark reducirend (Jod absorbirend) wirkt; es wirkt von den Harzen am raschesten, ist aber nicht so beständig, da es theils sich selbst oxydirt, theils mit überschüssigem Silbernitrat sich allmählig zersetzt.

Ferner Gummiharz und Copaivabalsam[42]), ein Gemenge von Copal, Mastix und Thymianöl[43]), Canadabalsam[44]), Tolu- und Perubalsam[45]).

Citronen-, Rosen-, Gewürznelkenöl und dergl. wirken im gewöhnlichen Bromjod-Collodion den Harzen ähnlich[46]). Citronenöl wurde von Boivin

29) Kreutzer, Zeitschr. 1860. Bd. 2, S. 109. 60 g Aether, 40 g Alkohol, 1,6 g Pyroxylin, 1,2 g Jodcadmium, 0,2 g Bromcadmium, 1 g reines Colophonium.

30) Kreutzer, Zeitschr. 1861. Bd. 4, S. 203.

31) Phot. Archiv. 1862. Bd. 3, S. 67.

32) Brit. Journ. 1860. S. 197. Kreutzer, Zeitschr. 1860. S. 361.

33) Phot. News. 1861. S. 161. Kreutzer, Zeitschr. 1861. Bd. 3, S. 225.

34) Phot. Mitth. 1867. Bd. 3, S. 113.

35) Heinlein, Photographicon. 1864. S. 155.

36) Simo, Phot. Archiv. 1862. Bd. 3, S. 44.

37) Keene, Phot. Archiv. 1863. S. 11. Er zog aber das Tannin-Gummiverfahren vor.

38) Robiquet und Duboscq (Kreutzer, Jahrber. 1856). England (Phot. Archiv. 1866. S. 284).

39) Alle von England versucht (Phot. Archiv. 1866. S. 284). Sämmtliche verdarben das Silberbad mit der Zeit.

40) 1 Theil Guajac in 480 Th. Collodion, Silberbad morphinhaltig, nach dem Silbern und Waschen mit Gelatinelösung übergossen und nochmals gewaschen; ohne Gelatine sind die Bilder weniger klar (Phot. Archiv. 1866. S. 206).

41) Er gab dem ihm von Poitevin empfohlenen Guajac den Vorzug und setzte 0,1 bis 0,2 g auf 100 g gut arbeitendes Collodion zu; das Harz wird zuvor in etwas Alkohol-Aether gelöst und in das Collodion filtrirt. Durch zu viel Guajac werden die Lichter des Negativs matt und die Schicht verliert den Zusammenhang. Die in einem bleiacetathaltigen Silbernitrat gesilberten Platten werden (ohne sie zuvor zu waschen!) in eine Auflösung von 1 pro Mille Chlornatrium mit 1/10 pro Mille Gallussäure getaucht und abgewaschen. Wenn man die Empfindlichkeit und Haltbarkeit erhöhen will, übergiesst man noch mit einer alkoholischen Salicin-Gallussäure-Lösung (Phot. Archiv. 1877. S. 210 aus Moniteur de la Phot.).

42) Radbruch (Phot. Archiv. 1870. S. 32). Auf 480 Theile Rohcollodion, 4 Theile Jodnatrium und 3 Theile Bromcadmium. Die Harzlösung besteht aus 1 Theil Gummiharz, 1 Theil Copaivabalsam, 2 Theile Aether; davon werden 5 Tropfen auf 60 g Collodion gesetzt (aus Philad. Phot.).

43) Borie (Horn, Phot. Journ. Bd. 7, S. 43; aus Lumière 1857).

44) Martin (Liébert, Phot. en Amerique. 1878. S. 296) 0,5 Procent im Collodion.

45) Martin. Von einer Lösung von 6 g Tolu, 2 g Perubalsam in 100 ccm Aether werden 5 Theile auf 100 Theile gewöhnliches Collodion gegeben.

46) Liébert, Phot. en Amerique. 1878. S. 296.

als Zusatz zum Süssholzsaft-Präservativ zugesetzt, da Anisöl oder Vanille die Lichtwirkung verzögern[47]).

Werden Harztrockenplatten vor der Entwickelung in ein 3 bis 6percentiges Silberbad getaucht und dann erst mit Pyrogallol und Silber hervorgerufen, so erhält man bessere Negative.

Setzt man eine Harztrockenplatte nach der Exposition den Dämpfen von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak aus, so wird die Wirkung sehr beschleunigt und erhält auch nach kurzer Belichtung gute Negative[48]).

Die Harztrockenplatten leiden im Allgemeinen an einer geringen Kraft und mehr oder weniger mangelnden Brillanz des Bildes.

Gelatine wurde 1856 zuerst von Norris als schützender Ueberzug von gewaschenen Jodsilber-Collodionplatten angewendet, um die Capillarität der Collodionhaut zu wahren[49]). Er goss auf die nach dem Silbern gut gewaschenen Platten eine etwas Alkohol haltige Leimlösung und trocknete in heisser Luft[50]). Firmin und Lassimore machten die Gelatinelösung mit Ammoniak alkalisch[51]). Long[52]), Berry[53]) säuerten dieselbe mit Citronensäure an und überzogen damit die gewaschene Platte. Beckingham überzog die Platten mit Glycerin haltiger Leimlösung[54]). Ein alkalisches Gelatine-Präservativ wurde 1863 zuerst von Bartholomew und zehn Jahre später wieder von Sutton[55]) als Ueberzug für gewaschene Badplatten empfohlen.

In neuerer Zeit wurden wieder Gelatine-Präservative vorgeschlagen, (vergl. S. 239) aber mit besserem Erfolge als früher verwendet, weil die älteren Experimentatoren Jodsilberplatten benutzt hatten, während man gegenwärtig die im Trockenverfahren empfindlicheren Bromsilber-Schichten mit alkalischer Entwickelung anwendet. Obernetter stellt sich eine Collodion-Bromsilber-Emulsion mit möglichst wenig Wolle dar, überzieht damit Platten und legt sie nach dem Erstarren in eine lauwarme Lösung von Gelatine mit wässerigem Alkohol; hierbei erzielt man eine bedeutende Empfindlichkeit und es halten solche Platten den Lichteindruck fest, während nicht überzogene Platten schon nach kurzer Zeit „zurückgehen", so dass man genöthigt ist, dieselben bald nach der Belichtung zu entwickeln[56]) (vergl. auch Theil II, Heft 6, S. 50).

Metagelatine nennt Lyte jene Form der Gelatine, in welcher sie nicht mehr beim Erkalten erstarrt (durch Kochen mit verdünnten Säuren) aber noch nicht Glycocoll bildet. Diese Lösung benutzte er 1857 als schützenden Ueberzug (Präservativ) für trockene Platten. Er gab mehrere Vorschriften dafür. Sie alle laufen dahinaus, dass der Leim mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, die Säure mit gepulverter Kreide abgestumpft und dann die Flüssigkeit wiederholt filtrirt wird, bis sie klar ist[57]).

47) Bull. Soc. franç. 1857. S. 313. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 196.

48) Borda (Heinlein, Photographicon. S. 173; aus Philad. Phot.). Liébert.

49) Journ. Phot. Soc. London. Bd. 3, S. 84 Kreutzer, Jahrber. 1856. S. 80.

50) The Liverpool and Manchester phot. Journ. 1857. S. 19. Phot. Not. 1857. S. 377. Kreutzer's Jahrber. 1857. S. 176. Die Leimlösung besteht aus 12 Theilen Leim, 670 Th. Wasser, 96 Th. Alkohol. Ist die Leimlösung nicht klar und glänzend, so wird gereinigt, indem man auf 480 g der Lösung einen halben Löffel Eiweiss zusetzt, schüttelt und in einem Wasserbad erwärmt. Beim Siedepunkt des Alkohols gerinnt das Eiweiss und die Lösung wird filtrirt.

51) Bull. Soc. franç. 1856. S. 339. Kreutzer, Jahrber. 1856. S. 76. Man mischt 1000 g Wasser, 25 g Gelatine und das geschlagene Eiweiss eines Eies, siedet bis zum Gerinnen des letzteren, filtrirt und mischt auf je 100 g 10 g Ammoniak zu (Davanne, Bull. Soc. franç. 1857. S. 10. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 185).

52) The Liverpool and Manchester phot. Journ. 1857. S. 182. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 182.

53) Phot. Not. 1857. S. 303. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 185.

54) London Soc. Bd. 3, S. 163 und 209. Kreutzer, Jahrber. 1856. S. 172.

55) Davanne's Progrès de la Phot. 1877. S. 23. Sutton's Lösung bestand aus 100 Th. Wasser, 0,6 Gelatine, 0,2 Soda; Barthelomew's Lösung war ungefähr 3 mal stärker.

56) Phot. Mitth. 1878. Bd. 15, S. 266. 2 Theile Gelatine, 60 Th. Alkohol, 40 Th. Wasser.

57) London Soc. Bd. 3, S. 223, 287. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 185.

Die Metagelatine hat keine weitere Verwendung als Präservationsmittel gefunden, weil sich mit viel einfacheren Mitteln dasselbe oder besseres erreichen lässt.

Zucker wurde und wird viel als Trockenplatten-Präservativ verwendet. Anfangs verfolgte man dabei, das Ziel durch Syrup oder Honig bleibend feuchte Platten zu erhalten. Die Anwendung von Honig wurde von Shadbald 1854 vorgeschlagen; die Platten müssen gut von überschüssigem Silbernitrat abgewaschen werden, sonst zersetzen sie sich leicht. Lyte überzog die gewaschenen Platten mit einer Lösung von Gummi und Honig[58]). Llewelyn benutzt mit Essigsäure angesäuerten Honig[59]); dieses Verfahren hiess Oxymel- (d. i. Sauerhonig-) Verfahren. Zucker-Syrup wurde bald nach dem Bekanntmachen des Schutzverfahrens mit Honig von Dauer[60]) und Merrit[61]) als gutes Ersatzmittel des Honig vorgeschlagen. Lawson bediente sich des Himbeersyprups[62]). Alle diese Platten, zu deren Bereitung namentlich in den Fünfziger Jahren zahlreiche Vorschriften gegeben wurden, sind klebrig, also keine eigentlichen Trockenplatten. An der klebrigen und leicht verletzbaren Oberfläche hängen sich unendlich leicht Stäubchen an.

Reiner Zucker in nicht zu concentrirter Lösung trocknet so ein, dass die Platten nicht mehr kleben, besonders wenn er mit anderen Substanzen verwendet wird. In den ersten Jahren wendete man starke Lösungen reinen Zucker[63]) an, die man auch etwas mit Essigsäure ansäuerte[64]).

Der Zucker ist nach Lea nicht fähig, die Empfindlichkeit der Platten zu erhöhen; seine Wirkung ist rein mechanisch. Er krystallisirt nicht so leicht wie Tannin, Gallussäure etc., sondern geht in eine Art verhärteten Syrup über. Wenn auch Substanzen, die leicht krystallisiren, durch Vertheilung in einer Schicht (z. B. Tannin in Collodion) daran verhindert werden, so scheinen doch die einzelnen Partikeln sich zusammen zu gruppiren. Eine Schicht, die keinen Zucker oder eine ähnlich wirkende Substanz (Gummi) enthält und mit der sensibilisirenden Substanz überzogen wird, trocknet zu einer harten festen Fläche ein, die sich durch Wasser nicht gleichmässig und vollständig befeuchten lässt. Wenn alle die Poren der Schicht mit Zucker etc. gefüllt sind, erhält man beim Abwaschen wieder eine vollständig poröse, viel leichter zu entwickelnde Schicht. Deshalb ist Zucker als Zusatz zu den meisten Präservativen vortheilhaft[65]).

Die Präservative sollen nicht stark zuckerhaltig sein, sonst bilden sich Krystallformen auf der Platte; dies kommt nicht vor, wenn man nur wenig Zucker zusetzt und die Platten trocken aufbewahrt[66]).

Caramel wurde von Bartholomew als Präservativ benutzt. Er übergoss einen vollkommen abgewaschenen und sensibilisirten Collodion-Ueberzug mit einer Lösung von Caramel. Die angewandte Concentration ist unwesentlich (von der Farbe des Gewürzessig bis zu der von Liqueur). Nach dem Trocknen wird exponirt. Die Negative werden klar, kräftig und tiefbraun[67]). Nach Constant, welcher seinem Albumin-Gallussäure-Präservativ Caramel zusetzte, ist Caramel nicht nur wegen seiner Farbe gegen Lichthöfe gut, sondern auch als Beschleuniger wirksam[68]).

58) Horn, Phot. Journ. 1856. Bd. 6, S. 22.

59) Journ. phot. Soc. London 1856. S. 126. Lumière. S. 153. Kreutzer, Jahrber. 1856. S. 68.

60) Siehe London Soc. Bd. 3, S. 290. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 174.

61) Horn, Phot. Journ. 1857. Bd. 7, S. 62.

62) Horn, Phot. Journ. 1859. Bd. 11, S. 27.

63) Merritt, Lumière. 1857. S. 29. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 173. Die gewaschene Platte wird in Zuckerlösung (1 : 3) getaucht. Diese Lösung wirkt wie Syrup.

64) Morgan, London. Soc. Bd. 4, S. 24. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 175. 2 Theile Zucker, 4 Theile Wasser, $^1/_2$ Theil Essigsäure. Die letztere sollte wahrscheinlich Schleier verhindern. Aehnlich arbeitet Whitham, welcher 60 Theile Zucker, 60 Theile Wasser und $2^1/_2$ Theil Eisessig nahm (Horn, Phot. Journ. 1859. Bd. 11, S. 28. Journ. de Liverpool).

65) Phot. Archiv, 1869. S. 10.

66) Constant, Phot. Corresp. 1874. S. 45.

67) Bollmann, Phot. Monatshefte. 1862. S. 60.

68) Phot. Corresp. 1874. S. 82. Constant, „Le Collection sec.“

Gummi arabicum. „Eine Platte wird mit einem Jod-, Brom-, oder Jodbromsalz-Collodion überzogen, gesilbert und gewaschen; noch feucht wird sie mit einer Lösung von Gummi arabicum, Dextrin, Stärke, Leim, Eiweiss, Traganthgummi, vegetabilischen Schleimen, Caseïn u. dergl. überzogen, damit diese in Wasser löslichen Substanzen von den Poren der Schichten aufgenommen und das Zusammenziehen des Collodions beim Trocknen verhindert werde." Dies ist der Inhalt eines Patentes, welches Richard Hill Norris 1857 nahm[69]).

Man kann eine reine Gummilösung ohne weitere Zusätze auftragen; so goss Johnson eine Lösung von arabischem Gummi in destillirtem Wasser (spec. Gew. 1,01) auf und trocknete sie dann[70]).

Man kann auch die gesilberte ungewaschene Platte mit einer Gummilösung (1:10 oder 1:12) übergiessen und dieselbe wieder abwaschen; diese Trockenplatten verschlechtern sich bei warmem Wetter schon nach 14 Tagen[71]). Bessere Resultate scheint man zu erhalten, wenn die Gummilösung auf Platte freiwillig trocknet. Sutton erhielt auf diese Weise weiche Negative, die rein in den Lichtern sind und dichte Himmel haben; die Platten lassen sich wahrscheinlich lang aufbewahren, wenigstens war drei Wochen nach der Präparation nicht die geringste Veränderung bemerkar. Eine alte Gummilösung ist dem Erfolg hinderlich[72]). Gummi arabicum eignet sich besonders zu der sauren Entwickelung mit Pyrogallol und Silber, mit welcher ein klares, destillirtes und intensives Bild gibt[73]). Auf Bromsilberplatten mit alkalischer Entwickelung ist Gummi allein nicht sehr wirksam, bei weitem nicht so sehr, wie mit Gallussäurezusatz.

Die Combination von Gummi und Gallussäure als Präservativ wurde von Hardwich mit Erfolg verwendet[74]); der wesentliche Theil soll nach Hardwich Gummi sein, die Gallussäure ist nicht unbedingt nothwendig, verbessert aber die Beschaffenheit des Bildes. Gordon verband 1867 Gummi mit Gallussäure und Zucker, überzog damit die gut gewaschene Collodionplatte und erzielte empfindliche und haltbare Trockenplatten, welche sehr beliebt wurden[75]). Wenn auch der Zucker die Empfindlichkeit nicht erhöht, so ermöglicht er doch eine raschere und gleichmässigere Entwickelung[76]). Man rühmt an dem Gordon-Process neben der Haltbarkeit und Empfindlichkeit die zarte künstlerische Wirkung der Aufnahmen[77]). Die nach diesem Verfahren dargestellten Bilder sind brillant und von schöner Detailwirkung[78]) und den auf nassem Wege hergestellten ähnlich[79]). Die Belichtung ist etwa doppelt so lang (bis dreimal) als bei nassen Platten. Enthält das Präservativ zu wenig Gummi im Vergleich zur Gallussäure, so erhält man Schleier; eine gewisse Menge Gummi ist nach Gordon nothwendig, um die Bilder klar zu halten[80]) [gilt für gewaschene Badplatten, also mit Spuren von Silbernitrat].

69) The Repertory of patent invention. Bd. 19, S. 396. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 194. The Liverpool and Manchester phot. Journ. S. 108.

70) London Soc. Bd. 4, S. 23. Lumière, 1857. S. 146. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 193. Diese Trockenplatten zeigen nichts von dem grossen Uebelstande der Honig- oder Oxymelplatten, welche sich ungeachtet aller Vorsicht mit Staubtheilchen bedecken, wodurch die Schönheit der negativen Bilder beeinträchtigt wird.

71) Forster, Brit. Journ. Bd. 7, S. 81. Kreutzer, Zeitschr. 1860. Bd. 2, S. 235.

72) Phot. Archiv. 1862. S. 227. Gummilösung 1:20. Saure Entwickelung.

73) Sutton, Phot. Archiv. 1864. S. 55.

74) London. Soc. Bd. 6, S. 139. Kreutzer, Zeitschr. 1860. Bd. 1, S. 47. Arabischer Gummi 30 Theile, Gallussäure 1 Theil und Wasser 480 Theile werden gelöst und filtrirt. Die gesilberte und gewaschene Collodionplatte kann (aber muss nicht) mit einer schwachen Kochsalzlösung (1:100) übergossen werden. Dann wird das Präservativ aufgetragen und getrocknet.

75) Phot. Arch. 1867. S. 389; 1869. S. 43. Die Lösung besteht aus 3 g Gallussäure, 480 g Wasser, 20 g Gummi arabicum, 5 g Candiszucker. Die Platten halten sich Monate lang sowohl vor als nach der Belichtung. Das Collodion besteht aus 480 ccm Alkohol-Aether (1:1) 3 g Jodcadmium, 1 g Jodammonium, 3 g Bromcadmium, 6 g Pyroxylin. Silberbad mindestens 1:12 (Phot. Mitth. 1870. Bd. 6, S. 121). Die Bilder können sauer oder alkalisch entwickelt werden.

76) Carey Lea, Phot. Archiv. 1869. S. 10.

77) Constant, Phot. Archiv. 1869. S. 22.

78) Phot. Archiv. 1868. S. 162.

79) Phot. Mitth. 1869. S. 236.

80) Phot. Archiv. 1871. S. 175 aus British. Journ. So gab z. B. eine Lösung

Die mit Gummi überzogenen Bad-Trockenplatten zeigen eine Tendenz zur Ablösung der Collodionhaut vom Glase. Ebenso Collodion-Emulsionsplatten, zu deren Sensibilisirung das Gummi-Gallus-Präservativ sonst recht gut ist.

Das Gummi arabicum wurde mit vielen anderen Substanzen combinirt. Gute Resultate erhält man, wenn man die Gallussäure im Gordon'schen Verfahren durch Tannin ersetzt. Die Platten werden gesilbert, gewaschen und dann mit dem Gummi-Zucker-Tannin-Präservativ übergossen. Newton[81]) und Dubost[82]) erhielten mit diesem Verfahren gelungene Trockenplatten-Negative, welche sich durch grosse Sauberkeit und harmonische Wirkuug auszeichnen. Wird das Silberbad nicht gut abgespült, so verderben die Platten bald nach dem Ueberziehen mit dem Präservativ[83]).

Dextrin wurde öfters statt Gummi arabicum verwendet; es giebt so ziemlich dieselben Resultate.

Eine blosse Dextrinlösung als schützenden Ueberzug benutzte Dupuis[84]). Es wurde auch vorgeschlagen, die gewaschene Platte mit 3proc. Natriumphosphat, dann mit 1proc. Gallussäurelösung und schliesslich ohne zu waschen mit einer Lösung von Dextrin und Gummi arabicum zu übergiessen[85]). Marimer combinirte das Dextrin mit Honig und Campher[86]).

Albumin erwies sich als sicheres und wirksames Präservativ.

Professor Taupenot combinirte zuerst das Collodion- und das Albumin-Verfahren 1855 zu einem Trockenprocess. Das vielfach erwähnte und früher oft verwendete Taupenot-Verfahren ist mehr ein Albumin- als ein Collodion-Verfahren, indem die Unterlage vom Collodion-Jodsilber nur zur Vermehrung der Empfindlichkeit dient. Die Operationen dieses Processes sind folgende: Man collodionire zuerst eine Platte mit Jodbrom-Collodion (s. Theil II, Heft 8, S. 316) und tauche sie wie gewöhnlich in's Silberbad, dann wasche man sie mit destillirtem Wasser ab, um das freie salpetersaure Silber zu entfernen. Dann wird eine Mischung von Albumin und Wasser, Jod- und Bromkalium (und manches mal Zucker, Ammoniak u. dergl.) darüber gegossen (z. B. 100 Th. Albumin, 50 Th. Wasser, $^2/_2$ Th. Jodammonium, $^1/_4$ Th. Bromammonium und 3 Th. Ammoniak). Dies zerstört vollständig die Empfindlichkeit der Platte, die man bei Tageslicht trocknen kann. Zu beliebiger Zeit macht man sie abermals empfindlich, indem man sie in ein Bad von salpetersaurem Silber mit Essigsäure angesäuert eintaucht (z. B. 8 Th. Silbernitrat, 8 Th. Eisessig, 100 Th. Wasser). Die Platte wird dann mit destillirtem Wasser abgewaschen und entweder bei künstlicher Wärme oder freiwillig getrocknet. Entwickelt wurde mit saurer Pyro-Lösung und Silbernitrat. Man könnte auch reines Eiweiss ohne Jodkalium anwenden und es einfach durch Essigsäure gerinnen machen; alsdann ist aber die Adhärenz geringer und es könnten sich Blattern bilden. Das Bild entwickelt sich auf der Oberfläche des Eiweisses und nicht auf dem Collodion. Der Taupenot-Process war durch die Schönheit der mit ihm erzielbaren Resultate früher berühmt, arbeitet aber langsam; er wurde vielfach modificirt.

In dem Fothergill-Verfahren[88]) und seinen Modificationen durch Bar-

von 5 g Zucker, 3 g Gallussäure und 5 g Gummi in 480 g Wasser Schleier, während die Steigerung des Gemeingehaltes auf 20 bis 40 g vollkommen klare Bilder gab.

81) Phot. Archiv. 1871. S. 290; aus Philad. Phot. Heisses Wasser 480 Theile, Gummi arabicum 20 Theile, Zucker 10 Theile, Tannin 2 Theile. Saure Entwicklung.

82) Phot. Archiv. 1873. S. 111. Befolgt das Newton'sche Verfahren.

83) Keene (Phot. Archiv. 1865. S. 313) wusch die Platte nach dem Silbern nicht, sondern überzog sie unmittelbar mit Gummi und Tannin.

84) Lumière. 1856. S. 175. Kreutzer, Jahrber. 1856. S. 74. Er verdünnte diese Dextrinlösung mit Wasser so weit, bis sie an der Syrupwage der Apotheker 3 bis 5° zeigte, überzog die gut gewaschene Platte damit und liess sie am Feuer trocknen.

85) Liébert, Phot. en Amerique. 1878. S. 286.

86) Horn, Phot. Journ. 1859. Bd. 11, S. 43.

87) Constant, Phot. Corresp. 1874. S. 41.

88) Es besteht darin, dass eine collodionirte Platte gesilbert, gewaschen (aber nicht ganz von Silbernitrat befreit), dann mit Eiweiss übergossen und schliesslich gut gewaschen wurde; die Schicht enthält Silberalbuminat.

tholomew[89]), Ackland[90]), England[91]) und Gordon[92]) wird Eiweiss, dem ein wenig Silbernitrat beigemischt ist, als Ueberzug genommen. Die auf diese Weise präparirten Platten liefern vorzügliche Resultate, sind aber nicht sehr haltbar, sobald sie viel freies Silbernitrat enthalten und wenig empfindlich, sobald das Silbernitrat gut ausgewaschen und die Platte mit Eiweiss (ohne Silber) überzogen wird[93]).

Man kann die gewaschenen Platten mit einer ammoniakalischen Silberalbuminat-Lösung überziehen, dieselbe abwaschen und dann mit Gallussäure überziehen[94]) oder, was besser ist, eine Eiweisslösuug mit Gallussäure versetzen und die Platten damit zu präserviren. Auf die letzte Weise verfährt z. B. Constant[95]). Er silbert Jodbromplatten, wäscht sie und überzieht sie mit einer verdünnten Lösung von Eiweiss und Gallussäure, welche noch Caramel enthält (s. o.). Dieses Verfahren gibt gute Resultate. — Sutton empfahl Albumin mit Natriumbicarbonat zu mischen[96]).

Das Albumin spielt auch neben der chemischen eine wesentliche mechanische Rolle als Schutz- und Einhüllungsmittel der Collodionschicht. Dieselbe wird dadurch, namentlich nach dem Trocknen, so fest, dass sie sogar Reibungen widersteht und das Ablösen des Häutchens ist nicht so häufig zu befürchten, wie bei anderen Trockenmethoden. Selbst das Abwaschen der Platten nach dem Albuminiren der Collodionschicht lässt noch genügende Mengen des Albumins zurück, um die genannten trefflichen Eigenschaften der Schicht zu erhalten. Der Ueberzug mit chlorammonium-haltigem Albumin gibt Platten, welche schwerer zu entwickeln sind, am empfindlichsten sind sie mit Silbernitrat-Albumin, haltbarere Schichten gibt reines Eiweiss, welches mit gleichem Volum Wasser verdünnt und mit etwa 3 Tropfen Ammoniak für jedes Ei versetzt ist[97]).

Tannin. Eine gesilberte gewaschene Jodbromplatte wird mit einer Lösung von Tannin überzogen. Diese alleinige Verwendung des Tannin zum Präserviren trockener Platten rührt von Major Russel im Jahre 1861 her[98]). Die von Silbernitrat befreite Platte wird mit einer Tanninlösung (ungefähr 1:30) übergossen. Die Stärke der Lösung kann variiren von 1:200 bis 1:20[99]). Je stärker die Lösung ist, desto röther erscheint das Bild beim Beginne der Entwickelung; stark beleuchtete Objecte geben mit starker Lösung ein rasch sich entwickelndes Bild, dessen Entwickelung man nur mit Mühe entwickeln kann. Bei wenig Tannin und schwach beleuchteten Objecten entwickelt sich das Bild schwach und langsam. Wenn nur Brom im Collodion enthalten ist, kann die Tanninlösung stärker sein.

89) Constantere Resultate als nach Fothergill erhält man nach diesem, wenn die Platte nach dem Silbern tüchtig gewaschen und dann mit einer Auflösung von Silberalbuminat in Ammoniak überzogen wurde.

90) Die gewaschene Platte wird mit ammoniakalischem Silberalbuminat überzogen und dann mit verdünnter Essigsäure das Silberalbuminat in den Poren des Collodions in bestimmter Menge präcipitirt (Phot. Corr. 1866. S. 41).

91) Er suchte das Fothergill-Verfahren dadurch zu verbessern, dass er die albuminirte gewaschene Platte nochmals in ein Silberbad tauchte (Phot. Corresp. 1868. S. 211).

92) Ueberzog ebenfalls mit ammoniakalischem Silberalbuminat (Phot. Archiv. 1866. S. 187).

93) Vergleiche das Trockenplatten-Turnier in London (Phot. Archiv. 1866. S. 204). Constant, Phot. Archiv. 1867. S. 227.

94) Davis, Phot. Archiv. 1866. S. 204.

95) Aus dem Weissen eines Eies entfernt man den Hahnentritt, setzt 10 ccm Wasser zu und schlägt die Mischung zu Schnee. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen findet man unter dem Schaum so viel klares Eiweiss, dass man 4 ccm nehmen und zu 140 ccm Wasser geben kann. Der Mischung setzt man noch $^1/_2$ g Gallussäure und 2 g zerstossenen Caramel zu und filtrirt. Die Lösung hält sich nicht länger als 3 bis 4 Tage. Mit dieser Mischung werden die Platten zweimal übergossen und dann (ohne abzuspülen) getrocknet. Die Platten erscheinen nach dem Trocknen wie mit einem Firniss überzogen. Alkalische Entwickelung (Constant, Phot. Corresp. 1874. S. 86. Le Collodion sec.).

96) Brit. Journ. Phot. 1871. S. 211.

97) Schnauss, Phot. Archiv. 1873. S. 165.

98) Major Russel's Tanninverfahren. Deutsch von De Roth. 1862.

99) Phot. Archiv. 1863. S. 295. In der Regel nimmt man eine 3proc. Lösung.

Mit der alkalischen Pyrogallol-Entwickelung wird die Belichtungsdauer der Tanninplatten sehr abgekürzt. Russell machte aufmerksam, dass in diesem Falle das Bromsilber ganz besonders wirksam ist[100]).

Wird das Tannin von der Platte nach dem Ueberziehen wieder abgewaschen, so arbeiten die Platten etwas weniger intensiv, geben aber leichter Schleier und sind sogar etwas empfindlicher. Das aufgetrocknete Tannin gibt klarere Negative und wirkt wie ein schützender Firniss[101]).

Auch Jodsilberplatten, welche durch Baden in Jodkaliumlösung fast ganz unempfindlich werden, erhalten durch Tannin ein Theil ihrer Empfindlichkeit wieder, wie Poitevin zuerst angab[102]) und H. W. Vogel bestätigte.

Die Tanninplatten halten das latente Bild einen Monat nach der Entwickelung ganz gut fest und lassen sich nach dieser Zeit noch entwickeln; das nach zwei Monaten entwickelte war nicht so gut. Acht Monate nach der Belichtung kam unter dem Entwickler nicht mehr als die Spur des Bildes hervor[103]).

Russel verwarf Zusätze zur Tanninlösung und fand, dass z. B. Gummi arabicum wohl die dunklen Parthien etwas besser bringt, aber die Neigung zur Schleierbildung steigert. Citronensäure erhöht die Klarheit auf Kosten der Empfindlichkeit. Ferner mischte Glover zum Tannin Honig und Albumin[104]), Keene Tannin und Gummi[105]), Kemp Malz und Tannin oder Malz, Tannin und Glycerin[106]), Gaillard Tannin und Dextrin[107]).

Gerbsaures Natron wurde von Haack zum Ueberziehen gewaschener Platten vorgeschlagen. Es wurde dadurch eine Beschleunigung der Lichtwirkung erreicht; es genügt die Hälfte der Exposition, wie bei reiner Gerbsäure (Tannin[108]). Auch ein Gemenge von Tannin, Gummi und Zucker, welches mit Soda alkalisch gemacht ist, wurde als Präservativ für gewaschene Badplatten vorgeschlagen[109]). Solche Platten neigen sur Verschleierung.

Galläpfel mit heissem Wasser ausgezogen (1:50) verwendete Borlinetto[110]) als Trockenplatten Präservativ (ähnlich wie das Tanninverfahren). Die Platten bleiben in ganz trockenem Zustande Monate lang brauchbar.

Gallussäure, deren beschleunigende Wirkung man schon von Talbot 1841 her kannte (s. Talbotypie, Theil II, Heft 6, S. 78), wurde schon in den Fünfziger Jahren auf Collodion versucht. Russell kannte schon die Wirkung auf gewaschene Collodionplatten und Fothergill theilte 1860 mit, dass Jodbrom-Collodionplatten im Silberbade sensibilisirt, gewaschen, mit Kochsalzlösung von überschüssigem Silbernitrat bestreut, durch wässerige Gallussäure empfindlich und zu Trockenplatten brauchbar werden[111]). (Gummi und Gallussäure s. S. 325.)

Morphin wurde als Präservativ von Bartholomew in der Trockenplatten-Photographie eingeführt und 6 Jahre später von Brooks wieder empfohlen[112]). Es wurde meistens das essigsaure Morphin verwendet. Die Präparation der Platten ist einfach; sie würden nach dem Waschen 3 bis 4 mal mit einer essigsauren Morphinlösung 1:250 bis 1:180 überzogen; nach Vogel[113]) genügt sogar eine Lösung von 1:1800.

Diese Methode ist besser als die ursprüngliche, nach welcher salzsaures Opium in dem Collodion oder Silberbad aufgelöst wurde[114]).

100) Phot. Archiv. 1863. S. 244.
101) Phot. Archiv. 1867. S. 40. Auf einen Collodionprocess, bei welchem das Tannin auf die gesilberte Platte aufgegossen und sofort wieder abgewaschen wurde, erhielt Möller 1883 ein deutsches Patent (Phot. Corresp. 1883. S. 340).
102) Phot. Corresp. 1865. S. 66.
103) Phot. Archiv. 1867. S. 139 und 171.
104) Phot. Archiv. 1864. S. 493.
105) Phot. Archiv. 1863. S. 11.
106) Phot. Archiv. 1863. S. 15.
107) Phot. Archiv. 1865. S. 275. 2 Theile Tannin, 5 Th. Dextrin, 100 Th. Wasser, 5 Th. Alkohol.
108) Phot. Corresp. 1867. 618 Theile Tannin, 84 Theile Natriumbicarbonat.
109) Aus Phot. News. Phot. Mitth. 1864. S. 21.
110) Phot. Archiv. 1869. S. 144.
111) Phot. Archiv. 1860. S. 185.
112) Phot. Mitth. Bd. 9, S. 71; aus Phot. News. 1872.
113) Phot. Mitth. 1875. S. 42.
114) Bartholomew, Phot. Archiv. 1862. S. 106.

Die Platten sind nach der Präparation sehr empfindlich, man muss sie aber bald verbrauchen, denn mit jedem Tage verlieren sie mehr von ihrer Empfindlichkeit. Diese Platten sollen eine starke Ueberlichtung ohne Nachtheil (Solarisation) vertragen[115]). Oft ist das Bild schon vor dem Entwickeln schwach sichtbar[116]). Nach Towler u. A. ist das Morphinverfahren unempfindlicher als das Kaffee-Verfahren oder Albuminverfahren etc.[117]). Brooks wendete essigsaures Morphin (1:500) an, weil es sich besser löst als Morphin. Die Platten mit reinem Morphin halten sich besser als die mit essigsaurem Morphin; beim Arbeiten selbst findet man keinen grossen Unterschied[118]); es scheint sogar nach Vogel[119]) etwas energischer als Morphin, aber nicht so contrastreich zu wirken.

Eine mit Albumin überzogene Platte wird durch essigsaures Morphin noch empfindlicher gemacht[120]). Man hat Morphin mit Kaffee oder Tannin gemischt und Milchzucker zugesetzt[121]).

Laudanum (Opium) wurde von Newton mit Tannin und Gummi arabicum combinirt; er überzieht damit die gewaschenen Jodbrom-Chlorplatten (s. o.), nachdem er sie in eine Chlorammonium-Lösung getaucht hat[122]). Laudanum in alkoholhaltigem Wasser (1:12) gelöst, wurde von Saint-Florent als Präservativ benutzt; am besten fand er Laudanum von Sydenham[123]).

Nach H. W. Vogel wirkt eine Morphiumlösung (1:800) auf Bromsilber-Trockenplatten mit löslichem Bromid ungefähr ebenso stark sensibilisirend, wie eine Tanninlösung (1:200). Nach des Verfassers Ansicht bewirkt das Tannin kräftigere Negative. Nach Boivin steigert ein Gemenge von essigsaurem Morphin mit Pyrogallussäure die Empfindlichkeit mehr als ersteres allein[124])

Kaffee. Das Kaffee-Trockenverfahren wurde von Baratti 1865 eingeführt. Die gewaschenen Platten werden mit einem Decoct von gepulvertem (gebranntem) Kaffee und Zucker übergossen[125]). Die Aufnahmen sind klar und fein, geben aber in den Halbtönen schwer eine genügende Dichtigkeit[126]). Das Kaffeeverfahren wurde besonders von Constant empfohlen[127]). Die Intensität der Negative steigt mit der Concentration; der Zucker verhütet Schleier und erleichtert das Entwickeln[128]). Die Platten sind viele Monate haltbar. Nach Constant ist eine Combination von Kaffee mit Zucker und Gummi arabicum besonders empfehlenswerth[129]). Am besten sei Mokka- und Martinique-Kaffee, weniger gut Java oder Dominique (die beiden ersteren enthalten am meisten Cafeïn). Gut gebrannter Kaffee liefert kräftige, dunkelbraune Negative, der schwach gebrannte hingegen solche von grünlichem Ton; wahrscheinlich ist dies dem beim Rösten auftretenden Caramel zuzuschreiben[130]). Ungebrannter Kaffee macht das Bild schwach, gebrannter

115) Phot. News. Bd. 5, S. 12. Kreutzer, Zeitschr. 1863. Bd. 7, S. 59.
116) De Roth, Phot. Archiv. 1867. S. 233.
117) Phot. Archiv. 1868. S. 98.
118) Phot. Mitth. 1873. Bd. 9, S. 249; aus Philad. Phot.
119) Phot. Mitth. 1872. Bd. 9, S. 115.
120) Schnauss, Phot. Arch. 1873. S. 74.
121) Newton, Phot. Archiv. 1869. S. 219.
122) Phot. Mitth. 1875. S. 228 aus Aethony's Bulletin. 300 g Wasser $3^1/_8$ g Tannin, $3^3/_4$ g Laudanum; der Zusatz von Laudanum zum Tannin veranlasst zuerst einen Niederschlag, dieser muss abfiltrirt werden, nachher fügt man $9^1/_2$ g Gummi arabicum zu.
123) Bull. Soc. franç. 1873. S. 318.
124) Moniteur de la Phot. 1877. Brit. Journ. 1877. S. 315. $3^1/_2$ Unzen Wasser, 8 Gran essigsaures Morphin, 2 Gran Pyrogallussäure, 4 Tropfen Eisessig.
125) Phot. Archiv. 1865. S. 261: aus Camera obscura. 300 g Wasser, 30 g gemahlener gebrannter Kaffee, 15 g Zucker. Ebenso Towler (Archiv. 1868. S. 98), Dubost (Archiv. 1868. S. 80).
126) Constant, Phot. Archiv. 1866. S. 403.
127) Phot. Archiv. 1867. S. 229; 1868. S. 147.
128) Jocelyn, Phot. Archiv. 1868. Bd. 9, S. 14.
129) Phot. Archiv. 1869. S. 219.
130) 150 ccm kochendes Wasser werden auf 15 g gepulverten Kaffee und 6 g Zucker gegossen. Andererseits in 150 ccm Wasser 6 g Gummi und 1,2 g Candiszucker gelöst und beide Flüssigkeiten filtrirt und gemischt. Nimmt man weniger Gummi, so verliert die Platte an Empfindlichkeit und Zartheit; nimmt man mehr, so löst sich die Schicht in Blasen ab (Phot. Archiv. 1871. S. 104). Wegen der

intensiv[131]). V. Angerer zieht das Kaffee-Verfahren bei Bad-Trockenplatten allen anderen vor[132]). Zucker-Gummi-Kaffee wurde auch bei Bromsilber-Emulsionen als Ueberzug angewendet[133]).

Das gewöhnliche Kaffee-Verfahren, so vorzüglich es in den meisten Bedingungen ist, gibt nicht immer soviel Kraft, wie man wünschen möchte. Ein Abguss von gebranntem Kaffee mit einer schwachen Lösung von doppelt kohlensaurem Natron gibt ebenso zarte Platten, wie gewöhnliche Kaffeeplatten, und sie lassen sich sehr kräftig entwickeln[134]). Gallussäure und Kaffee ist nicht empfehlenswerth. Constant verwirft die Methode Newton's, Morphin mit Kaffee und Milchzucker zu mischen[135]). Boivin empfiehlt sehr ein Decoct von gebranntem Kaffee, Zucker und Gummi, wobei der Gummi Harmonie und Klarheit bewirkt; die Platten sind vor und nach der Exposition haltbar[136]).

Die Wirksamkeit des Kaffee ist nicht (wie Constant meint) dem Gehalt an Caffeïn, sondern (wie Schnauss[137]) ausführt) der Kaffeegerbsäure zuzuschreiben; auch die Veränderung beim Rösten ist wichtig.

Thee. Eine Infusion von schwarzem Thee wurde als Ueberzug von trocknen Platten empfohlen. Der Extract desselben und auch des grünen Thees ist in der That sehr wirksam, weil er viel Tannin und daneben gummöse Substanzen enthält.

Carey Lea zog das Thee-Verfahren dem mit Tannin, Kaffee etc. vor; es sei empfindlicher als diese beiden und gebe klare schöne Negative, welche keine bei Kaffeeplatten vorkommende Flecken an der Oberfläche zeigen. Eigenthümlicher Weise soll Thee am besten ohne Zucker und Gummi arbeiten, während Kaffee, Tannin, Pyrogallol im Trockenverfahren dadurch verbessert werden. Er taucht die gewaschenen Platten in eine filtrirte Infusion von 1 Theil Thee in 20 bis 24 Theilen Wasser[138]).

Man setzte dem Theedecoct Zucker und auch etwas Alkohol zu und überzog damit die gewaschenen Badelatten. So z. B. Hornig[139]), Belbèze[140]), welche die Feinheit und Reinheit der Platten rühmen. Kaiser hatte dem Theeabsud etwas gelöstes doppelt kohlensaures Natron zugesetzt[141]).

Newton empfahl einmal[142]) zu zwei Löffel Japanthee und Senfkörnern, mit 250 bis 300 ccm kochendem Wasser auszuziehen, 2 Procent Milchzucker und etwas Alkohol zuzusetzen. Dadurch sollen die Platten viel empfindlicher als mit Thee allein werden. Es kann auch Senföl in Alkohol (1 : 4) statt der Körner gelöst werden.

Ungleichmässigkeit des Kaffees arbeitete Constant später nach dem Eiweiss-Gallus-Verfahren.

131) Boivin, Moniteur de la Phot. 1877. Brit. Journ. 1877. S. 315.

132) 70 g gebrannter gemahlener Kaffee werden mit 520 ccm siedendem Wasser in einer Kaffeemaschine übergossen. Nach dem Erkalten mischt man das gleiche Volumen einer Lösung von 2 g Gummi, 3 g Zucker in 500 ccm Wasser dazu. Muss innerhalb 36 Stunden verbraucht werden (Phot. Corresp. 1873. S. 204).

133) Abney's Emulsion Processer. S. 101.

134) Phot. Archiv. 1878. S. 71; aus Brit. Journ.

135) Phot. Archiv. 1869. S. 219.

136) $3^1/_2$ Unzen Wasser, 77 Gran Kaffee, 30 Gran Zucker durch einige Minuten gekocht und nach Zusatz von 30 g Gummi und 4 Gran Candiszucker filtrirt.

137) Phot. Archiv. 1872. S. 61.

138) Phot. Arch. 1871. S. 264.

139) Hornig, Phot. Jahrb. 1875. Russischer Thee zwei Gewichtstheile, Zucker 5 Theile werden mit 100 Theilen kochendem Wasser behandelt, hierauf die filtrirte Lösung mit 25 Theilen Alkohol von 85° Tr. versetzt.

140) Bull. Soc. franç. 1869. S. 34. Die Empfindlichkeit ist gleich dem albuminirten Collodion-Decoct von 100 ccm Wasser, 2 g Thee, 5 g Zucker und 5 ccm Alkohol. Es ist jedes gute Collodion für das nasse Verfahren verwendbar.

141) Phot. Archiv. 1865. S. 88. 4 g gewöhnlicher Congothee wird mit 100 ccm Wasser und 100 ccm absolutem Alkohol gekocht bis die Theeblätter ganz aufgerollt sind; dann setzt er noch 200 ccm Wasser zu. Kurz vor dem Gebrauch versetzt man je 60 ccm des Absuds mit 4 bis 5 Tropfen concentrirter Lösung von doppelt kohlensaurem Natron. Die gewaschenen Platten werden zweimal damit übergossen und dann getrocknet.

142) Anthony's phot. Bull. Bull. Soc. franç. 1874. S. 39.

Ferrocyankalium, dessen sensibilisirende Wirkung auf Jodsilber schon Hunt kannte, wurde von Reynold[143]) als sensibilisirender Ueberzug für gewaschene Jodbromplatten verwendet und als Trockenverfahren vorgeschlagen.

Grüne benutzte eine Lösung von $^3/_4$ bis 1 Theil Caseïn[144]) in Ammoniak als Ueberzug für sensibilisirte und gewaschene Platten[145]) (vergl. S. 239).

Bier als Präservativ gibt wenig empfindliche aber dünne, zarte Trockenplatten[146]); es wurde meistens mit Zucker oder Tannin vermischt; ähnlich wirkt Porter[147]). Sogar Champagner[148]), Rothwein und Tabak[149]), Ingwerwein und Malzessig[150]), Milch[151]), Milchserum[152]) und andere Substanzen wurden empfohlen und mit mehr oder weniger gutem Erfolg verwendet.

Als Präservative für gewaschenes Bad-Collodion zum Trockenprocess wurden noch benutzt: Absud von Hopfen[153]), Tabak[154]), Fichtensprossen[155]), Mastix, Sumach oder Catechin[156]). Ferner: Ratanhia-Extract[157]), Rosinen[158]), Brustbeerpaste [Pâte de jujubes][159]), Süssholz[160]), Quassia[161]), Cartamin[162]), Stärke[163]), Leinsamen[164]), isländisches Moos[165]), Quittenkerne[166]) u. dgl.

In der Regel ist deren Wirksamkeit auf einen Gehalt an Zucker, Pflanzengummi, Gerbstoff, Alkaloïden zurückzuführen.

143) Phot. Archiv. Bd. 6, S. 434. Ferrocyankalium-Lösung 1 : 48.

144) Man stellt Caseïn dar durch Auskochen von frischem Quark mit Wasser, Waschen und Schütteln mit wässerigem Ammoniak mit Aether. Letzterer löst das Fett auf, während das Ammoniak das Caseïn löst. Die ammoniakalische Schicht wird klar abgehoben und aus derselben mit Essigsäure das Caseïn ausgeschieden.

145) Phot. Mitth. 1868. Bd. 5, S. 58.

146) Phot. Archiv. 1865. S. 262.

147) Buchy, Phot. Archiv. 1866. S. 115.

148) Bell, Brit. Journ. Phot. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860. S. 36.

149) Moniteur Phot. 1877. Brit. Journ. Phot. 1877. S. 329.

150) Davis, Phot. Archiv. 1866. S. 203.

151) Legray, Bull. Soc. franç. 1857. S. 9. Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1857. S. 197. — Anthony (Liébert, Phot. en Amerique. 1878. S. 271). — Heinlein's Photographicon. 1864. S. 153. — Die Bilder sind fein, aber dünn.

152) Povarsky-Jaravko, Moniteur Phot. 1874. Bull. Soc. franç. Phot. 1874. S. 145. — Wurde mit Pyrogallol vermischt.

153) Kemp, Description of certain dry processes; Phot. Archiv. 1863. S. 215. — Tanninzusatz steigert die Empfindlichkeit.

154) Liébert, Phot. en Amerique. 1878. S. 292. — Boivin (Moniteur de Phot. 1877. Brit. Journ. Phot. 1877. S. 329) spült die mit Tabak- und Gummidecoct übergossenen Platten ab und trocknet sie erst dann.

155) Dussol, Phot. Archiv. 1870. S. 164. Bull. Soc. franç. Phot. 1870. S. 86.

156) Croig, Phot. News. Bollmann's Phot. Monatshefte. 1864. S. 449.

157) Saint-Florent, Bull. Soc. franç. Phot. 1873. S. 318; soll etwas harte Negative geben.

158) Schnauss, Phot. Archiv. 1864. S. 335.

159) Brebisson, Collodion sec. instantané. Phot. Archiv. 1864. S. 163. Dem Absud wurde Pyrogallol zugesetzt.

160) Bovin, Bull. Soc. franç. 1857. S. 313. Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1857. S. 196.

161) Bolton, Brit. Journ. Phot. 1868. Bull. Soc. franç. 1868. S. 272. Phot. Mitth. Bd. 5, S. 140. — Sleddon, Licht. 1870. S. 79.

162) Fowler, Aide mémoire de Phot. 1877. S. 44.

163) Von Lord Lindsay für die Platten zur Photographie vom Venusdurchgang benutzt.

164) Ziegler, Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1856. S. 84. — De Molard (Barreswil und Davanne, Anwendung d. Chemie auf Phot. 1860. S. 139). — Jagor, Phot. Archiv. 1864. S. 20.

165) Aigner, Phot. Archiv. 1867. S. 82. — Soll so kräftige Schwärzen wie Tannin geben.

166) Boivin, Kreutzer's Jahrber. f. Phot. 1857. S. 194.

VII. Transparente Glaspositive mit Bad-Collodion-Trockenplatten.

Bis in die Mitte der Sechziger Jahre verwendete man (neben dem Verfahren mit Eiweiss, welches in Theil II, Heft 6, S. 106 beschrieben wurde) Collodion-Trockenprocesse zur Herstellung von Diapositiven für Stereoscopen oder Bilder zur Laterna magica oder für Opal- und Milchglas-Diapositive; ferner zu Vergrösserungen. Auch heute werden noch Collodion-Albuminplatten zur Herstellung sehr schöner Diapositive benutzt, desgleichen verwenden manche Photographen das Kaffee- oder Bier-Trocken-Verfahren für Vergrösserungen.

Vermittelst des Collodion-Albuminverfahrens kann man, sowie mit dem reinen Albumin-Verfahren (Heft 6), mit Objectiven von sehr kurzer Brennweite ausserordentlich kleine und feine Bilder anfertigen. Gewöhnlich arbeitet man in diesem Falle nach einem Negativ, von dem zuerst ein Positiv von einigen Quadratmillimetern Grösse aufgenommen wird.

Die Bilder auf Collodionplatten nehmen in einem Chlorgoldbad einen schönen Purpurton an; eine Sepiafarbe erhält man durch Tauchen in Quecksilberchlorid-Lösung und hiernach (nach Waschen) in ein im Goldbad.

Einen warmen bräunlichen Ton gibt folgendes Bad: 2 Th. Ferridcyankalium, 2 Th. salpetersaures Uranoxyd, $^1/_{10}$ Th. Chlorgold, 480 Th. Wasser[167]).

Die transparenten Glaspositive für Vergrösserungen sollen im Allgemeinen zarter sein als für Fensterbilder oder Stereoscopbilder.

Towler[168]) beschreibt für Opalglas-Bilder mehrere Methoden. Die erste beruht in einem reinen Albuminprocess: Die Platten werden mit einer Lösung von 2400 Th. geschlagenem Albumin, 25 Th. Jodkalium und 15 Th. Bromkalium (beide Salze zuvor in ein wenig Wasser gelöst) überzogen und in einem Silberbade von 1 Th. Silbernitrat, 10 Th. Wasser, 3 Th. Essigsäure und etwas Jodsilber sensibilisirt. Die Platten werden nach dem Trocknen unter einem Negativ exponirt und dann durch $^1/_4$ Stunde in eine warme verdünnte Gallus lösung (1 Th. Gallussäure, 60 Th. Alkohol, 450 Th. Wasser) gelegt, dann mit einer Lösung von 6 Th. Gallussäure in 1000 Th. warmem Wasser, der ein wenig Silberlösung zugesetzt ist, übergossen. Durch Vermehrung des Silberzusatzes wird die Entwickelung beschleunigt, durch Zusatz von Essigsäure einer etwa eintretenden Verschleierung entgegengewirkt.

Die zweite Methode besteht im Copiren auf gewöhnlichen Tannin-Trockenplatten.

Als Goldtonbad empfiehlt Towler entweder ein verdünntes neutrales oder schwach alkalisches Goldchloridbad oder eine Lösung von sel d'or (unterschwefligsaurem Goldchloridnatron) oder ein Gemisch von Quecksilberchlorid und Platinchlorid (4 Tropfen gesättigte Sublimatlösung, 1 Tropfen einer alkoholischen Platinchloridlösung [1 : 480] auf ungefähr 10 ccm Wasser).

Gute Farbentöne von Transparentbildern erhält man mit dem Tannin-Verfahren besonders wenn man als Ueberzug der gesilberten und gewaschenen Collodionplatten 1 Th. Tannin, $^1/_2$ Th. Honig und 50 Th. Wasser nimmt. Der Pyro-Hervorrufer mit Citronensäure ist besser als mit Essigsäure; auch muss man ziemlich viel Silbernitrat zufügen, sonst wird die Copie roth oder rothbraun anstatt purpurfarbig.

Warme Entwickler wirken schneller und geben angenehmere Töne; beim Vergolden gleicht sich dies indessen aus: Man kann mit Hülfe von warmen Entwicklern unterexponirte Bilder leicht retten[169].

167) Robinson und Williamson, Phot. News. 1883. S. 5.
168) Humphray, Phot. Journ. 1864. Bd. 12, S. 261 und 277.
169) Brit. Journ. Phot. 1884. S. 690. Phot. Wochenbl. 1884. S. 379.

Bilder für die Laterna magica sollen dünn, sehr klar und fein gezeichnet sein, auch nicht so tief hervorgerufen werden, wie diejenigen für Stereoscopen. Diapositive für Vergrösserungen halte man zart und nicht allzu sehr von gelbbrauner, sondern mehr durchlässiger Farbe.

Eine gute Methode zur Herstellung von Diapositiven zu Projectionsbildern ist die von Ackland[170]).

Die beste Methode hierfür, welche Resultate wie die berühmten französischen Bilder giebt, ist die mit Collodion und Albumin, und zwar in der folgenden sehr einfachen Modification. Man braucht: 1) Jodirtes Collodion. 1 Pyroxylin, 1 Jodammonium, 1 Jodtinctur (1 : 16), 48 Alkohol (spec. Gew. 0,830), 4 Aether (spec. Gew. 0,720). 2) Jodirtes Albumin. Das Albumin darf für diesen Zweck unter keiner Bedingung zu Schaum geschlagen werden, wie denn überhaupt jede Luftblase zu vermeiden ist. Zu 160 Theilen vom Dotter getrennten Eiweisses mischt man vorsichtig 1 Eisessig in 20 Wasser, indem man sanft mit einem Glasstabe rührt. Dann stellt man es eine Stunde bei Seite, worauf es sich in eine untere klare Flüssigkeit und eine obere, trübe, klebrige Masse getheilt hat. Die letztere entfernt man unter Neigen des Gefässes mit dem Finger in einem Klumpen. Die Flüssigkeit muss dann ganz klar, nicht opalisirend sein. Man seiht sie durch Muslin, fügt 1,67 stärkstes Ammoniak, 1,75 Jodammonium und 0,25 Bromammonium hinzu. Diese Mischung hält sich, gut verkorkt, 12 Monate lang. 3) Silberbad. Das Silberbad besteht aus 1 Silbernitrat, 1 Eisessig, 10 Wasser. 4) Pyrogallollösung. 1 Pyrogallol, 160 Wasser. 5) Entwickelungssilber. 1 Silbernitrat, 1 Citronensäure, 96 Wasser. 6) Fixirbad. Fixirnatron 1 : 5. 7) Tonbad. 1200 Wasser, 240 Fixirnatron, dazu 1 Chlorgold in 110 Wasser und 15 am Lichte geschwärztes Chlorsilber. — Man überziehe nun Glasplatten mit dem Collodion, wässere sie in Schalen und unter einem Wasserhahn, bis sie mehr fettig erscheinen, und überziehe sie mit frisch durch Baumwolle filtrirtem Albumin (s. Fig. 55 und 56 in Theil II, Heft 6), indem man die erste kleine Menge ablaufen lässt, die zweite mehrmals ab- und aufgiesst, und dann übereck auf Fliesspapier trocknen lässt. So präparirte Platten halten sich, vor Feuchtigkeit geschützt, sehr lange. Sensibilisirt werden sie bei gelbem Licht durch 30 Secunden langes Eintauchen in das Silberbad; längeres Baden ist nicht gut. Dann wäscht man tüchtig unter einem Wasserhahn und trocknet in völliger Dunkelheit. Diese Platten, die sich, gut verpackt, lange halten, werden im Copirrahmen hinter dem Negativ bei zerstreutem Tageslicht 5 bis 30 Secunden, bei einem Tulpenbrenner in 20 cm Abstand 1 bis 5 Minuten exponirt. Eine langsame Entwickelung besteht aus 480 concentrirter Gallussäurelösung mit 1 bis 3 der Entwickelungssilberlösung; oder Man überdeckt die ganze Platte mit Wasser, dem 1 Tropfen der Silberlösung beigefügt ist (2 bis 3 Minuten), lässt gut abtröpfeln und übergiesst mit 1 Silberlösung und 120 Pyrogallollösung. Nach einer Minute müssen die hellen Lichter erscheinen. Man giesst weiter ab und auf, bis die Details in der Aufsicht sichtbar sind und setzt dann dem Entwickler noch 7,5 Silberlösung zu, womit die nöthige Kraft erzielt werden soll. Trübt sich der Entwickler, so wird er frisch bemischt. Dann wird gewaschen, fixirt, unter dem Wasserhahne gespült, oberflächliche Unreinigkeit mit einem Baumwollen-

170) Brit. Journ. Phot. 1884. S. 680. Phot. Wochenbl. 1884. S. 374.

bausch abgewischt und das jetzt bräunlich-grüne Bild in das Tonbad gelegt, worin es $^1/_2$ bis 2 Stunden bleibt. Beim Trocknen dunkelt es nach.

Zur Herstellung von Stereoscopbildern präparirt man Taupenot-Trockenplatten (Collodion-Eiweiss-Platten), exponirt sie unter dem Negativ einige Secunden und entwickelt mit einem gemischten Pyrogallol-Gallus-Entwickler, welcher zusammengesetzt ist aus 1000 Th. Wasser, 3 Th. Gallussäure, 1 Th. Pyrogallol, 20 Th. Alkohol und 5 Th. Eisessig. Unmittelbar vor dem Gebrauch setzt man einige Tropfen Silberlösung zu. Vermehrung des Pyrogallol erhöht die Intensität der Schwärzen; war die Exposition zu lang, so kann man die Gallussäure vermindern und die Essigsäure vermehren. Schliesslich wird gewaschen und mit Fixirnatron (1:20) fixirt[171]).

Auch die Relation von 3 Th. Gallussäure, 1 Th. Pyrogallol und 1 Th. Citronensäure wurde empfohlen[172]).

Solomon[173]) überzieht Glasplatten mit jodirtem (nicht bromhaltigen) Collodion, silbert, wäscht, giesst Eiweiss mit Jod- und Bromammonium auf, trocknet und silbert, wäscht und trocknet nochmals. Als Entwickler dient $1^1/_2$ Th. Pyro, 12 Th. Essigsäure und 400 Th. Wasser, fixirt wird mit Fixirnatron. Die Brillanz kann durch folgendes Bad erhöht werden: $1^1/_2$ Th. Goldchlorid in 100 Th. gelöst werden mit Fixirnatronlösung gemischt.

Hine empfiehlt den Kaffeeprocess für Transparente. Eine Platte wird mit Jodbromcollodion überzogen, im Silberbad sensibilisirt, gewaschen und mit folgendem Präservativ überzogen: 9 Th. Zucker, 24 Th. gebrannter gemahlener Kaffee werden mit 300 Th. Wasser gekocht, filtrirt und mit einer Lösung von 2 Th. Zucker, 9 Th. Gummi arabicum und 300 Th. Wasser gemischt. Die Platten werden aufrecht auf untergelegtem Fliesspapier getrocknet, im Copirrahmen unter einem Negativ exponirt. Man bedeckt dann die Platte mit Wasser, giesst eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak darüber und entwickelt mit Pyro und kohlensaurem Ammoniak (ähnlich wie S. 267 angegeben) fertig. Pyro, Citronensäure und Silbernitrat gibt mehr Kraft und Brillanz[174]).

171) Humphrey's Phot. Journ. 1863. Bd. 15, S. 83.
172) Humphrey's Phot. Journ. 1864. Bd. 16, S. 80.
173) Solomon, „Photography in four Lessons." Phot. News. 1874. S. 75.
174) Phot. News. 1875. S. 603.

Autoren-Register.

Abel 110. 111.
Abney 5. 12. 18. 19. 24. 27. 33. 34. 37. 42. 45. 51. 52. 56. 57. 58. 59. 60. 79. 91. 126. 132. 154. 155. 174. 184. 185. 217. 221. 225. 226. 227. 238. 243. 267. 279. 293. 298. 310. 317. 330.
Ackland 313. 327. 333.
Aitken 138.
Albert 139. 175. 176. 188. 204. 281.
Albinus 63.
Aigner 331.
Allgeyer 194.
Anders 173. 178.
Angerer 192. 321. 349.
Angot 60. 61.
Anthony 316. 328. 331.
Anreiter 191.
Arago 63. 64.
Archer 99. 108. 109. 137. 163. 166. 167. 168. 170. 171. 196. 208.
Archer, Fanny 108.
Ascherson 69.
Audra 59. 220.
Ayres 185.

Babo 127. 136. 137.
Bachrich 191. 192. 201.
Baldus 77. 80.
Baratti 165.
Bardwell 165.
Bardy 123. 124.
Bariè 137.
Barker 54. 165.
Barner 138.
Barnes 137.
Barreswil 49. 94. 99. 101. 103. 104. 132. 170. 181. 207.
Bascher 33.
Baudin 108.
Baxter 63.
Bayard 20. 75. 103.
Bank 234. 240.
Baratti 329.
Bardy 219. 220. 228. 244.
Barnes 312.
Bartholomew 323. 325. 337. 328. 329.
Bayeux 64.
Beard 74.
Beasley 144.
Bebèze 330.
Bechamp 109.
Beckingham 323.
Becquerel 7. 12. 30. 65. 75.
Belfield 70.
Belitzky 116. 122. 129. 136. 149. 169. 184.
Bell 331.
Bellini 218.
Belloc 77. 94. 132. 201. 202. 207.
Bennett 43. 109. 141.
Bérard 117.
Berkeley 33. 123. 307.
Berry 136. 137. 140. 149. 174. 323.
Bertrand 313.
Berwick 52.
Besseyre 65. 66.
Bertsch 148. 164. 170. 207. 208.
Beyersdorf 175.
Biazzari 313.
Bigelow 108. 184.
Bienert 165.
Bingham 70. 71. 109. 129. 132. 135. 140. 166.
Bisson 74.
Blanchère 48. 77. 84. 94. 152. 197.
Blak 147.
Blanquart 140. 176.
Bley 107.
Bockelt 29.
Bogner 188.
Boivin 239. 312. 329. 331.
Bold 109. 204.
Bollmann 126. 128. 132. 731.
Bollone 241.
Bolton 110. 127. 217. 230. 233. 246. 247.
Bonjeon 107.
Borda 323.
Borghardt 319.
Borié 322.
Borland 153.
Borlinetto 328.
Bourn 320.
Bousiques 76.
Böttger 75. 107.
Bottone 163. 166.
Bouè 66.
Bovey 137.
Brebison 95. 132. 135. 136. 137. 207. 208. 331.
Brew 30.
Bruce 299.
Burges 313.
Buyron 245.
Braconnot 107.
Bride 207.
Brooks 80. 92. 269. 271. 280. 328. 329.
Brown 54.
Brun 209.

Carbutt 106. 138. 272.
Caron 201.
Cash 99.
Cassagne 201.
Caterson 216.
Celis 141.
Champion 110.
Chantard 282.
Chapell 209.
Chardon 59 110. 127. 217. 219. 228. 231. 236. 237. 238. 239. 247. 248. 259. 260. 291.
Chermside 161.
Cherril 165.
Chevalier 63. 73. 77. 91. 94. 132. 313.
Choiselat 10. 65. 69.

Civiale 90.
Clarke 175.
Claudet 64. 69. 72. 73. 167.
Coal 99.
Cocco 141.
Comaille 38.
Conduche 137.
Constant 242. 292. 313. 324. 325. 327. 329. 330.
Cooper 116. 128. 138. 144. 164. 183. 231. 233. 237. 246. 250. 264. 291.
Corbin 93.
Couillard 136.
Coupier 94. 99. 100.
Courtenay 138.
Cramb 105.
Crawford 93.
Croig 331.
Crookes 84. 88. 116. 141. 153. 154. 314.
Cros 17. 280. 285.
Crum 110. 111.
Cundel 79.
Cutting 138. 139.

Daguerre 63. 66. 67. 68. 69. 72. 73.
Dallas 193.
Dauer 324.
Davanne 20. 33. 49. 94. 96. 101. 103. 104. 132. 165. 166. 170. 181. 207. 243. 254. 269.
Davie 100. 101. 327. 331.
Dawson 29. 241.
Dean 110.
Denier 189.
Deprats 109. 110. 128. 131. 314. 320. 322.
De Roth 76. 166. 313. 327. 329.
Desain 286.
Diamont 163. 185.
Disdèri 126. 132. 148. 201.
Dixon 218.
Domonte 108. 117.
Donnè 64.
Donny 171.
Doyl 144.
Dörffel 63.
Draper 50. 65. 72. 74. 75. 136. 175. 316.
Drayton 38.
Duboscq 94. 100. 320. 321. 322.
Ducos de Hauron 16. 280. 281. 283.
Dubost 329.
Doumoulin 280.
Duncan 294.
Dunmore 165.
Dupuis 314. 327.
Dussol 331.
Dutkiewiez 193.

Eder 7. 9. 24. 27. 29. 30. 31. 33. 34. 35. 37. 117. 123. 124. 136. 140. 174. 175. 195. 196. 258. 272. 308.
Edward 75. 165. 172.
Eich 165.
Eisenlohr 64.
Elliot 116. 125. 147.
Elsden 34.
Emerson 210.
England 51. 161. 191. 193. 315. 322. 327.
Eppel 186.
Estabrooke 212.
Evrard 77. 79.

Fabre 165. 217. 245. 279.
Farmer 224. 227.
Feierabendt 153.
Ferrier 105. 106. 319.
Ferry 166.
Fink 62. 137.
Firmin 323.
Fischer 63.
Fitzgibbon 166.
Fizeau 69. 74.
Flavin 239.
Florent s. Saint Florent.
Flückiger 178.
Fol 59.
Fordos 74.
Forrest 291.
Forster 325.
Fortin 69.
Fothergill 20. 315. 316. 326. 327. 328.
Foucault 68. 69.
Fowler 331.
Fox 241. 247.
Fritsche 107.
Fry 109.
Fyfe 47.

Gaillard 194. 328.
Garneri 200.
Gatehouse 149.
Gaudin 31. 63. 64. 65. 69. 73. 107. 110. 116. 125. 128. 129. 135. 141. 147. 148. 154. 160. 162. 164. 209. 217. 218.
Gaytty 208.
Gèllis 74.
Geoffray 90. 93.
Gerhard 110.
Geymet 194. 197. 204.
Girard 19. 29. 166.
Girod 154. 165.
M'Glashon 194.
Glover 109. 204. 316. 322. 328.
Gmelin 108. 111. 124.
Gobert 196. 197.
Godard 69. 161. 207. 208.
Godinus 164.
Gough 120. 229. 233.
Gordon 321. 325. 326. 327.
Grasshoff 177. 183. 185.
Greenlaw 79. 91.
Geymet 296. 303. 304.
Le Grice 141.
Griswold 210.
Groll 95.
Gros 71.
Grove 47.
Grüne 199. 331.
Guibert 108.

Haak 292. 328.
Haardy 89.
Hackmann 126. 193.
Hadow 96. 109. 123. 138.
Hagen 311.
Hallenbeck 138.
Halleur 94. 95. 141.
Haley 63.
Halphen 139.
Hanke 178.
Hardwich 20. 65. 90. 109. 116. 117. 118. 119. 120. 122. 123. 126. 128. 132. 134. 136. 137. 138. 141. 148. 150. 162. 166. 207. 208. 311. 313. 325.
Harnecker 320.
Harrison 165.
Hartig 124.
Hase 137.
Haselberg 61.
Haugk 31. 186 191. 193.
Heeren 107.
Heese 133.
Heich 136.
Heigwag 142. 143. 179. 209. 212.
Heinlein 94. 132. 138. 207. 313. 322.
Heish 139. 140.
Hedden 210.
Herling 313.
Henderson 52. 149. 163.
Hermagis 147.
Herschel 47.
Hewet 70.
Higley 29.
Himes 41.
Hine 334.
Hockin 77. 94. 137.

Hommel 186.
Homolatsch 117.
Horn 108. 109. 118. 191.
Hornig 182. 329.
Hudson 164.
Hughes 132. 165. 166. 175. 188. 190. 202.
Humbert de Mollard 80. 95.
Humphrey 96. 132. 204. 207. 332.
Hunt 31. 32. 47. 66. 76. 77. 79. 94. 118. 140. 163. 198. 331.
Husnik 195. 197.

Ives 290.

Jacobsen 153.
Jähns 273.
Jagersbacher 192.
Jagor 331.
Jahn 74.
Jane 322.
Janssen 4. 46. 185. 186. 187.
Jeanrenaud 195.
Jennings 51.
Jodard 132.
Johnson 153. 197. 325.
Jones 209.

Kaiser 165. 166. 330.
Karmasch 107.
Keith 137.
Kemp 313. 328. 331.
Kerne 322. 326. 328.
Kibbl 41.
Kilburn 66. 184. 185.
Klary 188.
Kleffel 109. 125. 128. 131. 132. 146. 151. 188. 152.
Klinger 175.
Kloen 209.
Knott 167.
Knop 107.
Köhnke 136.
Kratochwilla 30. 69.
Krause 207.
Kroh 164.
Krone 194. 198.
Krüger 94. 117. 125. 132. 161. 162. 166. 183. 207.
Kuhn 291.

Laborde 31. 69. 72. 90. 135. 136. 137. 140. 141. 167.
Lafollye 218. 228
Laoureux 93.
Lassaigne 47.
Lassimore 323.
Latreile 94.
Law 143. 165. 313.
Lawson 324.
Laurenty 193.
Leahy 316.
Lea Carey 9. 11. 12. 14. 15. 19. 20. 21. 30. 32. 33. 34. 35. 37. 40. 50. 51. 56. 59. 75. 110. 118. 123. 127. 140. 141. 165. 171. 173. 175. 176. 187. 218. 220. 225. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 235. 237. 239. 240. 241. 245. 270. 319. 324. 325.
Leborgne 207.
Lechi 74.
Lefèvre 68. 69. 70. 75.
Legray 32. 77. 79. 80. 82. 83. 94. 95. 106. 108. 128. 132. 135. 141. 147. 161. 169. 170. 171. 174. 197. 207. 208. 331.
Le Moyne 95.
Legros 77. 94. 132. 163.
Lemling 125. 135.
v. Lenk 111.
Lerebours 63. 64.
Lermontoff 23. 27.
Lespiault 138. 171.
Lièbert 132. 136. 137. 138. 184. 293. 295. 297. 321. 331.
Liebig 31.
Liesegang 109. 116. 125. 132. 135. 136. 138. 141. 148. 164. 167. 172. 193. 197. 201. 203. 208. 210. 213. 217. 264. 291. 292. 295. 297. 299. 303. 313.
Lindner 141. 186.
Lindsay 60. 331.
Livonius 110.
Llewelyn 154. 313. 323.
Long 323.
Lorenz 167.
Löcherer 207.
Luckardt 184. 189. 191.
Lucke 144. 299.
Lyte 109. 116. 135. 141. 167. 171. 175. 185. 314. 323. 324.

Mabley 204.
Maddox 105.
Mailand 182. 185.
Malone 91.
Mankinlay 164.
Mann 4. 109. 315.
Marimer 327.
Marion 93.
Mariot 128. 141. 163.
Marlow 56. 58. 59. 62.
Marowsky 75.
Martens 95.
Martin 63. 77. 94. 95. 132. 163. 199. 203. 321. 322.
Martius 287.
Maury 110.
Mayall 79. 135. 136. 314.
Mayer 77. 182.
Mazac 128.
Melhuish 185.
Mènard 108. 117.
Merrit 324.
Meynard 108.
Meynier 135. 162. 169. 322.
Miers 306. 307.
Miller 234.
Millet 109.
Millon 38. 107. 116.
Mocsgay 190.
Moitessier 110. 201. 202. 203.
Mogford 95.
Monckoven 20. 23. 31. 71. 75. 82. 94. 98. 104. 116. 117. 118. 126. 132. 135. 136. 137. 142. 147. 160. 164. 183. 184. 185. 188. 198. 199. 200. 209. 212. 292. 294. 299.
Monshart 240.
Montalté 209.
Montizon 135. 141. 168.
Morgan 82. 201. 324.
Moser 20. 30. 46. 64. 65.
Mouillard 81.
Mudd 33. 316.
Myalls 207.

Natterer 69. 70.
Neff 210.
Newton 91. 128. 211. 219. 235. 236. 241. 246. 246. 269. 327. 329. 330. 331.
Nicholas 161.
Nicol 123.
Niepce 32. 95. 106.
Noël 52. 160.
Notton 97.
Norris 110. 196. 314. 316. 323. 325.

Obernetter 9. 110. 175. 198. 299. 300. 323.
Ochs 189.
Ommegank 172.
Ost 298. 301. 304. 313.
Otte 77. 313.
Otto 107.
Orma 198.

Parr 79. 137.
Pascalis 137.
Paschen 25.
Patrik 137.
Paul 171.
Pauly 63.
Pauer 72.
Payen 107.
Pellet 110.
Pelouze 64. 107. 110. 116.
Petit jean 67.
Pètre 67.
Perrot de Chaumeuse 313.
Petschler 315.
Phips 245.
Piard 141.
Pierson 77.
De Pitteurs 120.
Piqueqé 182. 186. 188.
Pizzighelli 35. 52. 308.
Plener 3. 228.
Plessy
Plohn 188.
Plücker 241. 246.
Poey 23.
Pohl 295.
Poitevin 10. 11. 32. 48. 75. 96. 198. 319. 322. 328.
Pollok 138. 154.
Powarsky-Jarovko 331.
Power 67.
Prechtel 74.
Pritchard 315.
Prümm 138.

Radbruch 322.
Ratel 10. 65. 69.
Raifè 66.
Ramsay 174.
Rank 223.
Ranyard 60.
Reade 196.
Reissig 11. 12. 20. 50. 66.
Remelè 140.
Renet 164.
Redtenbacher 110.
Reynaud 128.
Reynolds 52. 330.
Richard 104.
Rie wel 62. 191.
Risse 206.
Robbert 171.
Robinson 185. 332.
Robiquet 94. 109. 314. 321. 322.
Roche 247.
Rocot 95.
Roloff 146.
Rommeläre 246.
Ross 96.
Rottier 28. 160. 162.
Russel 9. 51. 59. 110. 127. 219. 273. 307. 314. 315. 316. 322. 327. 328.
Rutherfurd 25. 26. 48.
Rye 194.
Ryley 316.

Sabatier 48.
Sahler 137.
Salomon 189. 334.
Samann 33.
Sanders 138.
Sandtner 93.
Sang 130.
Sans 292.
Sayce 110. 218. 228. 233. 236. 238.
Sanit-Florent 331.
Schaeffner 113.
Schering 114.
Schiemann 17.
Schlumberger 123.
Schneider 110.
Schnauss 9. 11. 32. 33. 90. 109. 125. 129. 132. 135. 136. 147. 148. 163. 164. 313. 331. 327. 329 330.
Schrank 62. 140. 182.
Schouwaloff 207.
Schönbein 107.
Schrötter 110.
Schultner 311.
Schultz-Sellack 22. 33.
Schützenberger 22.
Schwerd 64.
Schwier 138. 192.
Scottelari 138.
Seely 48. 49.
Séguier 71.
Seligmann 51.
Selle 173.
Sentek 141.
Shadbold 109. 137. 154. 324.
Sillar 118.
Simon 322.
Simpson 33. 66. 110. 137. 138. 163. 175. 176. 219. 273. 291. 292. 306. 316.
Singer 128. 235. 236. 238.
Sire 209.
Sisson 163. 164.
Sleddon 331.
Snelling 63 77.
Smith 21. 104. 210.
Spiller 141. 153. 154. 164. 169. 190. 191. 292. 313.
Stegmüller 178.
Sternberg 171.
Stillmann 60. 231. 240.
Stokes 61.
Stolze 7. 58. 59. 181. 193. 240. 243. 269.
Stuart 202. 233.
Stürenburg 147.
Sunders van Loo 321.
Sutton 8. 57. 59. 77. 90. 95. 99. 109. 125. 128. 129. 132. 136. 140. 149. 172. 212. 218. 219. 307. 325. 327.
Swan 144. 194.
Székely 165. 191.

Tabersky 31.
Talbot 31. 32. 47. 75. 77. 78. 91. 92. 96. 198. 328.
Taupenot 109. 314. 315. 319. 327. 334.
Taylor 132. 184. 201. 202. 217. 264.
Teschard 322.
Testelin 23. 50. 65.
Thiel 176.
Thiry 186.
Thomas 185.
Tillard 77. 90. 91.
Tomlinson 139.
Tóth 9. 31. 34. 37. 117. 136. 140. 162. 173. 174. 175. 195. 196. 226. 227. 268.
Towler 125. 132. 165. 166. 183. 207. 208. 209. 292. 313. 320. 329. 332.
Trask 209. 212.
Tulley 153.
Tunny 52. 167.
Turner 139.

Uhlenhut 63. 68.
Ungar 182. 193.

Valicourt 63. 69. 77. 94. 95.
Verignon 47.
Vicker 141.
Vidal 51.
Villechole 154.
Vogel, H. C. 26.
Vogel, H. W. 8. 11. 12. 14. 16. 17. 26. 40. 41. 44. 49. 50. 52. 53. 109. 116. 122. 126. 128. 132. 135. 138. 139. 140. 141. 143. 144. 148. 149. 152. 153. 160. 161. 163. 168. 174. 184. 191. 192. 193. 195. 196. 198. 219. 221. 228. 229. 237. 280. 282. 286. 287. 328.
Volkmer 142. 160.
Voyle 138.
Vry 111.

Waldack 28. 149. 160. 162.
Waldeck 149.
Wagner 31.
Wales 145.
Wardley 38. 149. 316.
Warnerke 10. 19. 42. 51. 110. 116. 117. 127. 219. 223. 229. 231. 237. 260. 263. 268. 276. 279.
Waterhouse 16. 17. 66. 138.
Weeger 96.
Wehl 191.
Weiler 136.
Weineck 25. 61.
Weiske 207. 209. 313.
Wells 31.
Wenderoth 136.
Werge 149.
Weyl 34.
Wegner 141.
Wharlow 316.
Whitham 324.
Whipple 105.
Wiesner 178.
Wight 52.
Wilde 137. 141. 237. 240. 245. 251. 266.
Wilkinson 228.
William 122.
Williamson 332.
Willis 106.
Wilson 132. 233.
Winkler 178.
Winstanley 160.
Winter 175.
Wolfram 32. 109. 110. 115. 123. 124. 140. 148. 226.
Wood 79. 136.
Woodbury 196.
Wordon 194.
Wortley 219. 225. 229. 230. 233. 235. 236. 239. 240. 241. 245. 246. 266. 267. 273. 291. 316. 321.
Wothly 118. 311. 312.
Wulf 208.

Young 21.

Zaffar 209.
Zettnow 117. 140.
Ziegler 314. 331.

Sach-Register.

Abdecken der Matrizen 177. 188.
Ablackiren 192.
Ablösen s. Abziehen.
Abschwächen der Negative 175.
Absorption und Lichtempfindlichkeit 12.
Abstufungen der Schattirung 3.
Abziehen der Negative 194.
Aceton 124. 228.
Adamantplatten 210.
Aepfelmost im Entwickler 166.
Aepfelsäure im Entwickler 166.
Aepfelsaures Silber s. Silber.
Aequivalentcollodion 135.
— -Tabelle der Brom-, Jod- und Chlorsalze 133. 222.
Aesculin 35.
Aether im Collodion 122. 124. 134.
— — Eiweiss 178. 187.
— — Daguerrotypie 73.
— — Silberbad 152.
Aethylaminsalze im Collodion 136.
Aetzkali als Sensibilisator 13.
— im Collodion 141.
— zum Reinigen von Glas 97.
— zum Ablackiren 193.
— im Entwickler S. 33. 34.
Aetzkalk im Collodion 141.
Alabasterpapier zum Uebertragen 304.
— -Flüssigkeit 208.
— process 206.
Alaun im Entwickler 165. 167.
Albumin als Präservativ für Bromsilbercollodion 240.
— — — für Badtrockenplatten 321. 326.
— — — für Chlorsilbercollodion 294. 309.
— — Sensibilisator 11. 13. 240. 321. 326.
— in Collodionemulsion 241.
— in der Calotypie 80.
— im Entwickler 166.
— — Collodiontrockenverfahren 314. 326. 332.
— — Process auf Glas 94. 102. 199.
Albumin-Platten, Haltbarkeit 52.
— — Verfahren für Opalbilder 105. 106. 332.
— — Unterguss 143. 256. 314.
— — Papier zu Vergrösserungen 92.
— — Papiernegative 80. 92.
Albuminiren der Glasplatten 143. 191.
— für die Niepçotypie 101.
Aldehyd als Entwickler 40.
— im Collodion 137.
Aldehydgrün 16.
Alkohol und Collodion 114. 122. 124.
— absoluter 128.
— im Firniss 178. 183.
— — Eisenvitriol-Entwickler 160.
— — Collodion 109. 125.
— — Bromsilbercollodion 127. 249.
— in der Daguerreotypie 68.
Alloxantin 11.
Aloë als Entwickler 40.
— -Tinctur in der Emulsion 242.
Aluminiumsalze in Collodion 136.
Ambrotypie 207.
Ameisensäure im Collodion 141.
— — Entwickler 33. 163. 164.
Ameisensaures Ammoniak 307.
— Kali im Entwickler 34.
Ammoniak im Collodion 140. 141.
— — Bromsilbercollodion 226.
— — Präservativ 327.
— — Entwickler 34. 35. 267. 320.
— -Räucherung von Bromsilbercollodion 267.
— — — Chlorsilbercollodion 293. 295.
— — — Badtrockenplatten 323.
Ammoniak, ameisensaures etc. s. Ameisensäure.
— essigsaures etc. s. Essigsäure.
— salpetersaures im Silberbad 148.
— kohlensaures als Entwickler 260. 268. 320.
— — als Räucherungsmittel 293.
Ammoniumcadmiumbromid s. Bromammoniumcadmium.

Amphipositive 207.
Amphitypiebilder 96. 207.
Amylalkohol im Collodion 123.
Anilin im Collodion 138.
— -farben in Collodion 16. 18. 31. 138. 281. 287.
— -roth im Firniss 189.
— — als Sensibilisator 16.
— -salze im Collodion 136.
Archerotypie 109.
Arsenigsäure im Entwickler 33. 166.
Arsensalze im Collodion 136.
Asphaltlack für Pannotypen und Ferrotypen 208. 210.
— zum Abdecken 177.
Astronomische Photographie 25.
Atmosphäre, Einfluss auf die Platten 54.
Atomgewichte, Veränderlichkeit 22.
— -Tabelle der Brom-, Jod- und Chlorsalze 133. 222.
Aufbewahrung der Matrizen 190.
— von Bromsilbercollodion 256.
Aurin 15. 53.
— im Collodion 58. 283.

Bad-Collodionverfahren 313.
Bärentraube 40.
Baryt-Collodion 206.
— -Emulsion 205.
Barytsalze im Silberbad 91. 149.
— in der Emulsion 223. 225.
— im Collodion 136.
Barytweiss für Opalbilder 204. 205.
Baumwolle für Pyroxylin 107. 116.
Beinschwarz zum Entfärben des Silberbades 88.
Belichtungszeit 11. 41. 78. 88. 106.
Benzin 178. 185. 187. 188.
— im Collodion 138.
Benzoëharz 178. 181. 184. 188.
— im trockenen Collodion 322.
Bensoësäure im Entwickler 166.
Berberin 40.
Berberisrinde 40.
Bergamotteöl 183.
Bernstein 178. 183. 185.
— im Collodion 314. 322.
Bernsteinfirniss 183. 185.
Bernsteinsäure in der Calotypie 79.
Bernsteinsaure Salze im Entwickler 164. 166. 307.
Beschleuniger 34. 95. 137. 141. 149.
— im Collodion 137.
Beugungsringe 61.
Bier als Präservativ 238. 331.
Bijouporträte 214.
Bimsstein 67. 185.
Bittersalz s. Magnesia, schwefelsaure.
Blau-Verstärkung 173.
Blech, schwarz lackirtes 209. 210.
— Bilder darauf 209.
Blei, essigsaures 31. 137. 162.
Blei, salpetersaures 31. 160.
— -Verstärker 173.
— -Salze im Entwickler 31. 127. 160. 162. 319.
Bleichen geschwärzter Silberbilder im Licht 48.
Bleistiftretouche 183. 185.
Blurring = Nubation 55.
Blutlaugensalz, gelbes, als Sensibilisator 13. 15. 239. 331.
— rothes zur Verstärkung 173.
Blutkuchen für Collodion 286.
Borax im Firniss 185. 188.
— -weinstein 37.
Borsäure im Silberbad 147.
— — Entwickler 164. 166.
Brechnuss 40.
Brechweinstein 13. 37.
— als Sensibilisator 13.
Brenzcatechin s. Pyrocatechin.
Brillantphotographie Kirk's 146.
Brom in Collodion 136.
— in der Daguerreotypie 69.
— -tinctur in der Emulsion 230.
Bromaluminium 136.
— ammonium 222. 223. 225.
— — -Löslichkeit 134.
— — -cadmium 222. 223. 258.
— barium 136. 223. 225.
— cadmium 134. 138. 222. 223. 225.
— calcium 223. 225.
— cerium 225.
— cinchonin 225.
— eisen 223.
— kalium in der Collodionemulsion 222. 223. 225.
— — als Fixirer 78. 170.
— — in Negativcollodion 133. 134.
— — Löslichkeit 133.
— — und Solarisation 45.
— kalk 71.
— lithium 135. 223.
— mangan 223. 225.
— magnesium 136. 223. 225.
— methylal 223.
— naphtalin 223.
— natrium 133. 135. 222. 223. 225.
— schleier 68. 140.
Bromsilber mit verschieden Entwicklern 32. 33. 34.
— rothempfindliches 226.
— -collodion 217 (s. auch Collodionemulsion).
— — trockenes 221. 227. 248. 258 262.
— — ungewaschenes 254.
— — auf Reisen 256.
— — practische Vorschriften 258.
— — auf Papier 274.
— — Aethergehalt 127.
— — Zurückgehen des Bildes 51.
— -gelatine, Umkehrung d. Bildes 46.

Bromsilbergelatine, Zurückgehen des Bildes 51.
— strontium 136. 223. 225.
— uran 225.
— zink 135. 222. 223. 225. 259. 261.
Bromide, überschüssige, lösliche in der Emulsion 220. 231. 234.
— Zusammensetzung verschiedener 133.
— im Collodion 139.
— Löslichkeit 133.
Bromirter Aether 137.
— Alkohol 137.
Bromsalze s. Bromide.
Buttersäure-Aether 124.

Cadmium, metallisches, zum Entfärben von Collodion 141.
— -Doppelsalze 133. 222.
— -Collodion 135.
— -bromid etc. s. Bromcadmium.
Caffeïn 40.
Calciumsalze im Collodion 134. 140.
— in der Emulsion 223. 225. 235.
Calomel im Collodion 141.
Calotypie 32. 77.
Campfer 80. 89. 91. 138.
— als Präservativ 322.
Campfersäure im Entwickler 166.
Canadabalsam 182. 184. 208. 210.
— im Trockencollodion 322.
— — Urancollodion 312.
Caolin 103.
Caramel im Entwickler 166.
— — Präservativ 324. 327.
Carbolsäure im Entwickler 166.
— — Collodion 138.
— — Präservativ 245.
Carmin zur Retouche 189.
— als Sensibilisator 17.
— -Schwefelsäure 239. 240. 268.
Carthamin als Präservativ 331.
Caseïn 95. 144. 199. 325. 331.
Cassistinctur 286.
Castoröl s. Ricinusöl.
Catalysotypie 79.
Catechu als Präservativ 331.
Celloïdin 118.
— -wolle 118.
Cellulose im Negativprocess 200.
— -nitrate 110.
Centrifugalmaschine 100. 228.
Ceroleïn 90.
— im Collodion 137. 138.
Cevadinsäure 38.
Champagner als Präservativ 331.
Chinin als Präservativ 238. 239. 249. 260.
Chlor im gebleichten Schellack 181.
— in der Daguerreotypie 69.
Chloralhydrat im Collodion 138.
Chlor-Ammonium in der Emulsion 218. 222. 292.
Chlor-Cadmium 292.
— -Calcium 219. 222. 231. 235. 291. 292. 298. 308.
— -cobalt s. Cobaltchlorid.
— -kalium 222.
— -kupfer s. Kupferchlorid.
— -Lithium 292.
— -Magnesium 222. 292. 308.
— -Natrium 222. 235. 245.
— -Silber in verschiedenen Entwicklern 34. 42. 306.
— -Silber in der Negativemulsion 298.
— -Silbercollodion 292. 298.
— — mit Entwickler 293. 306.
— — — verschiedenen Substanzen 306.
— — auf Papier 299.
— — Geschichte 218. 291.
— -Silberpapier mit Entwickler 44.
— -strontium 292.
— -Zink 222.
Chloride s. Chlorsalze.
Chlorige Säure 76.
Chloroform in Collodion 124. 137. 138.
— im Firniss 178. 183. 185. 208.
Chlorocitrat-Emulsion 248.
Chlorophyll 17. 281. 291.
Chlorsäure im Silberbad 147.
Chlorsalze, Eigenschaften und Löslichkeit 134.
— lösliche in der Emulsion 236.
— im Albuminprocess 99. 106.
— im Collodion 134. 139.
Chromsäure zum Auflösen des Silberbildes 9.
Chromsaures Kali, statt gelbem Glas 286.
— — und Solarisation 45.
— — zum Verstärken 172. 174.
— — — Zerstören von Schleier 226. 231.
— — — Prüfen der Emulsion auf Silberüberschuss 222.
Chrysoïdin-Firniss 59.
Cinchonin als Präservativ 238.
— salzsaures für Chlorsilbercollodion 293.
Citronenöl im Trockencollodion 323.
— -säure im Eisenentwickler 33. 164. 166.
— — — Pyroentwickler 33. 166.
— — — Verstärker 168.
— — — Chlorsilbercollodion 292. 298.
— — — Silberbad 153.
Citronensaures Ammoniak in der Emulsion 298.
— — im Entwickler 309.
— Eisen als Entwickler 309.
— Kali im Entwickler 310.
— Silberoxyd im Chlorsilbercollodion 293. 298.
Citrooxalat-Entwickler 310.
Cobaltchlorid 286.

Cobaltchlorid in der Emulsion 219. 222. 231. 235. 257.
— nitrat 312.
— — in der Emulsion 230.
— -Salze als Verstärker 174.
Cochenille 240.
Codeïn 38.
Collocin im Entwickler 165.
Collodion, Geschichte 107.
— Darstellung 122.
— mit verschiedenen Lösungsmitteln 122.
— Gehalt an Aether, Alkohol, Wasser etc. 124.
— wasserhaltiges 128.
— Filtriren und Klären 129.
— jodirtes 132.
— mit Silbernitrat 197.
— Zersetzung von jodirtem 140.
— Negativ- 132.
— Roh- 142.
— Leder- 196.
— amorphes 118.
— für Ferrotypie 211.
— gefälltes 118. 123.
— roth gewordenes 140.
— auf Papier 92. 197. 274.
— für Badtrockenprocess 317.
— Entfärben von rothem 141.
— -Giessflasche 146. 251.
— -Trockenplatten, Zurückgehen des Bildes 51.
— -Emulsion s. Bromsilbercollodion.
— -Verfahren, Geschichte 107.
— — nasses 132.
— — trockenes 41. 109. 217. 313.
— -Albuminprocess 106.
— -Trockenplatten, Empfindlichkeit 41.
— -Wolle s. Pyroxylin.
— -Eiweiss s. Collodion-Albumin.
— -Positive 110. 201.
— — auf Papier 110. 201.
— -Transportbilder 201.
— -Pyroxylin s. Pyroxylin.
Colocinthin 36.
Colophonium als Entwickler 38.
— im Firniss 185. 186.
— im Trockencollodion 322.
Coloriren der Daguerreotypen 74.
— — Ferrotypen 212.
— — Chlorsilbercollodbilder 306.
Combinationsdruck 194.
Copaivabalsam im Trockencollodion 322.
Copalharz 178. 183. 186.
— im Trockencollodion 322.
— -Firniss 303.
Copirrahmen für Glaspositive 295.
Corallin im Bromsilbercollodion 35. 283.
Curcuma als Entwickler 40.
— im Negativcollodion 138.
— — Bromsilbercollodion 241. 286.
Cüvetten für Silberbad 149.
Cüvetten für Badtrockenplatten 318.
Cyankalium als Fixirer 169. 212.
— im alten Collodion 140. 141.
— im Silberbad 153.
— zum Abschwächen 75.
— in der Emulsion 235.
Cyanosin 138. 286.
Cyansilber im Negativcollodion 33. 140.
— Bilder darauf 32. 33.

Daguerreotypie 30. 63.
Daguerreotyp-Verfahren, Empfindlichkeit desselben 41.
— -Platten, Irradiation 61.
— — Mikroskopische Messungen 7.
— — Restauration 75.
Dammarharz 182. 186. 187. 212.
Daphnin 35.
Daturin 38. 239.
Destillation von Aether 227.
Dextrin 95. 177.
— als Präservativ 314. 325. 326.
Diapositive mit Albuminprocess 105. 106.
— — nassem Collodion 92.
— s. ferner Stereoskopen.
Doppelsalz-Collodion 142.
Doppeltchromsaure Kali s. chromsaures Kali.
Druckbilder 18.
Dunkelkammer 157.

Eburneumbilder 201.
— s. auch Elfenbeinbilder.
Eisenblech, Bilder auf 209.
— chlorid zum Abschwächen 175.
— jodid im Collodion 136.
— — in der Niepçotypie 96.
— bromid s. Bromeisen.
— oxalat-Entwickler 35. 36. 91. 266. 269. 310.
— — s. auch Eisenoxydul, oxalsaures.
Eisenoxyd, schwefelsaures, als Fixirmittel 170.
Eisenoxydul, salpetersaures 31. 160. 163.
— citronensaures 35. 37. 310.
— milchsaures 31. 36.
— weinsaures 35. 37.
— essigsaures 31. 35. 162.
— bernsteinsaures 35. 36.
— schwefelsaures, als Entwickler 31. 36. 155.
— — im Collodionprocess 155.
— — in der Talbotypie 89.
— — für Badtrockenplatten 320.
— salicylsaures 36.
— ameisensaures 37.
— oxalsaures 37. 91.
— -Ammoniak, schwefelsaures 162.
— -Natron, schwefelsaures 162.

Eisenvitriol s. Eisenoxydul, schwefelsaures.
Eiweiss s. Albumin.
Electricität und Entwicklung 23.
Electrischer Funken, photographirt 96.
Elemiharz 182.
Elfenbeinbilder 201. 203. 204. 294. 305.
Emailbilder auf Collodion 109.
Empfindlichkeit verschiedener Negativprocesse 41.
Emulsion s. Bromsilber- oder Chlorsilbercollodion.
Energiatypprocess 79.
Entfärben von Silberbad 88. 89. 91. 103. 153.
— — rothem Collodion s. Collodion.
Entfernen des Lackes 192.
Entwickler, warme, s. Warme Entwickler.
Entwicklung, chemische 8. 33.
— physikalische 8. 31.
— durch Reduction 8.
— — Präcipitation.
— alkalische 9. 33. 263. 264. 265. 267.
— von Chlorsilbercollodion 293. 306.
— — Bromsilbercollodion 263. 264. 265. 267.
— — nassen Platten 155.
— mit Dämpfen 30.
— — Flüssigkeiten 31.
— — Pyro-Ammoniak 267. 272. 274.
— — — -Soda 267.
— — — kohlens. Ammoniak 263. 268.
— — — Kalk 269.
— — — Silbernitrat 266.
Entwicklungstemp. 158.
Eosin 16. 138. 284. 288.
Epheublätter 283.
Essigäther im Entwickler 166.
— — Collodion 124. 138.
Essigsäure im Entwickler 33. 164. 166.
— — Firniss 187.
— — Collodion 123.
— — Silberbad 147.
Essigsaures Ammoniak 31. 33. 162. 307.
— Bleioxyd 31. 33. 137. 162.
— Kalk 31. 90. 95. 106.
— Natron 137. 163. 319. 320.
— — im Gallusentwickler 319. 320.
— — — Pyroentwickler 272.
— — als Beschleuniger 79.
— Silber 79. 80. 87. 96. 103.
Essigsaure Salze im Gallusentwickler 90. 95.
— — — Collodion 137.
— — — Silberbad 148.
Excelsiorplatten 210.
Expositionszeit s. Belichtung.
Extension des Bildes 55.

Fällen von Bromsilbercollodion mit Wasser 246.
— — Collodionwolle 118.
Färbung des Silberniederschlages 164. 266. 302.
Farbenempfindliches Collodion s. orthochromat. Collodion.
Farbstoffe als Sensibilisatoren 15.
— im nassen Collodion 138.
— — Emulsionsprocess 281.
Federweiss 194.
Fehler im nassen Collodionprocess 148. 149.
Fensterbilder s. Diapositive.
Ferridcyankalium s. Blutlaugensalz, rothes.
Ferrocitrat-Entwickler für Chlorsilber 309.
Ferrocyankalium s. Blutlaugensalz, gelbes.
— -silber 32.
Ferrosalze s. Eisenoxydulsalze.
Ferrotypie 209.
Ferrotyp-Lack 212.
— -Camera 213. 214.
— -Papier 79.
Feuchthalten der Collodionschicht 154.
Feuchtigkeit, Einfluss auf lackirte Platten 191.
— — — den Daguerreotypprocess 70.
— — — Urancollodion 312.
— — — Bromsilbercollodionplatten 256.
Fichtenharz im Trockencollodion 322.
Firniss für Negative 177. 183.
— schwarzer 208. 210.
— für Collodionpapier 302.
— jodirter im Negativprocess 199.
— für Ferrotypen 212.
— — Kannen 180.
Filtriren von Albumin 99.
— — Collodion 129.
— — Bromsilbercollodion 252.
— — Firniss 178.
Fixirmittel für Collodionplatten 169.
— — Daguerreotypie 73.
— — Papiernegative 78.
— — Chlorsilbercollodion 00.
— — Ferrotypen 212.
Fixirnatron 73. 168.
Fixirte Bilder, Entwicklung derselb. 20.
Flachs für Pyroxylin 118.
Flavin 239.
Flecken auf lackirten Matrizen 192.
— s. auch Fehler.
Flohsamenschleim 302.
Fluorotyppopapier 79.
Fluorsalze im Negativprocess 32. 79. 108. 140.
— — Collodion 108. 140.
— silber, Bilder darauf 32.
— — als Silberbad 32. 148.
— — in der Emulsion 218.
Folien zum Abziehen 196.
Fuchsinroth s. Anilinroth.

Gallonitrat 78.
Galläpfel als Präservativ 328.
Gallussäure im Eisenentwickler 164.
— als Präservativ 235. 245. 246. 325. 328.
— als Entwickler 31. 34. 42. 78. 88. 104.
— — — für Chlorsilber 293. 307. 319.
— — — — Trockenplatten 319.
— — — — Albuminplatten 105.
— — — — Papiernegative 89.
— Herstellung haltbarer Lösungen von 88.
— im Pyroentwickler 166. 320.
— im Collodion 137.
— in der Emulsion 238.
— im Talbotypprocess 78.
— -Verstärkung 170.
Galvanismus und Entwicklung 23.
Galvanoplastik und Daguerreotypie 75.
Gelatine, zum Abziehen der Negative 194.
— als Sensibilisator 11. 13.
— als Präservativ 11. 13. 239. 314. 323.
— in der Calotypie 50.
— in der Niepcotypie 96.
— im Entwickler 165.
— im Silberbad 154.
— als Ersatz für Opalglas 205.
— -Emulsion s. Bromsilbergelatine.
— -Unterguss 250. 280. 294.
— — für Chlorsilbercollodion 294.
Gelatiniren von Glasplatten 144.
Gelbholz 40.
Gems-Bilder 214.
Gentiansäure 38.
Gerbstoff s. Tannin.
Gerstenabsud im Entwickler 166.
Giessflasche für Collodion 145.
— — Emulsion 251.
Gläser, farbige 18.
Glas-Bilder 94.
— -Diapositive 105. 203. 204. 270. 332.
— — auf Bromsilbercollodion 270.
— — — Chlorsilbercollodion 294. 303.
— — — Badtrockenplatten 332.
— — s. auch Stereoscopbilder.
— -Papier 304.
— -Platten, Vorbereitung für d. nassen Collodionprocess 143.
— — — — Bromsilbercollodion 250.
— — — — Chlorsilbercollodion 294.
— — Reinigen, s. Reinigen.
— -Spiegeln, jodirte 22.
Glimmer, Bilder auf 57. 204.
Glucoside 35.
Glycerin im Collodion 138.
— — Firniss 187.
— — Silberbad 154.
— — Entwickler 166.
Glycerin im Präservativ 245. 314.
— zum Feuchthalten nasser Collodionplatten 154. 314.
Glycerinsäure 38.
Glycocin 36.
Glycocol im Entwickler 165.
Glycyrhizin 36. 138. 314.
— im Collodion 138.
Gnadenkraut 40.
Gold-Bäder für Chlorsilbercollodion 294. 297. 300. 302.
— — — Opalbilder 332.
— — — Daguerreotypie 74.
— — — Diapositive 106. 205.
— — — Collodionpositive 202.
Gold-Salze als Entwickler 33.
— im Verstärker 174. 270.
— im Urancollodion 312.
— im Collodion 137.
— in der Emulsion 241.
Gradation 1.
Granitpulver zur Retouche 186.
Grapholeïn 186.
Guajac 39. 238. 241. 242. 307.
— im Trockencollodion 322.
Gummi arabicum im Präservativ 238. 239. 240. 245. 253. 314. 324. 325.
— — zum Firnissen 171. 172. 177.
— — als Sensibilisator 11.
— — im Papierprocess 79.
— — in der Niepcotypie 95. 96.
— — im Entwickler 166.
— — im Cyan-Abschwächer 176. 177.
Gummi-Gallus-Trockenprocess 51. 325.
Gummilack 180.
Guttapercha im Collodion 138.
— im Firniss 186. 188.
— -Lösung 143. 196. 188.

Hälter für Ferrotypen 216.
Haematoxylin 31.
Haemoglobin 286.
Halation 55.
Haltbarkeit von Bromsilbercollodion 256.
— — Chlorsilbercollodbildern 291.
— — Urancollodion 312.
— — Badtrockenplatten 319.
Hanf für Pyroxylin 118.
Harnstoff im Collodion 137. 239.
Harze, Lösungsmittel 178.
— zu Firnissen 178. 180.
— in der Emulsion 241.
— im Badtrockenverfahren 109. 314. 321.
— im Collodion 109. 138. 314. 321.
— als Sensibilisator 11. 13.
— zu Ersatz für Opalglas 204.
Hauchbilder 46.
Hautnegative 194.
Heisse Hervorrufer s. Wärme.
Hellenin im Collodion 138.

Hervorrufung s. Entwicklung.
Hinterkleidung der Platten 58.
Holz, Uebertragung von Collodionbildern auf 203.
Holzgeist s. Methylalkohol.
Honig als Präservativ 109. 315. 325. 332.
— in der Calotypie 80.
— im Collodionprocess 154. 314. 315.
Hopfen als Präservativ 331.
Horizontalgestell 102.
Hydrochinon 31. 310.
— für Chlorsilberbilder 310.
Hydroschwefligsaures Natron 33. 34.
Hygroscopische Substanzen 154.

Jalappenharz 138.
— im Trockencollodion 322.
Japanwachs 92.
Inulin 80.
Jod in der Daguerreotypie 69.
— mit Cyankalium 175.
— -Collodion 139.
— -Salze in der Emulsion 222.
— — Eigenschaften und Löslichkeit 133.
— -kalium zum Verstärken 171.
— — in der Emulsion 234.
— — und Solarisation 45. 47.
— — Einfluss auf Jodsilber 11. 198.
— — im Negativprocess 198.
— -tinctur im Collodion 136.
— — zum Abschwächen 175.
— — vor dem Verstärken 170.
— — in der Emulsion 230. 241.
— -eisen 79. 96.
— -dämpfe zum Abschwächen 176.
— — für Papier, Kupfer und Daguerreotypplatten 30. 69.
— — für Eiweissbilder 96.
— -stickstoff im Collodion 137.
— -silber im verschiedenen Zuständen 10. 34. 41.
— — gegen Entwickler 34.
— — Löslichkeit 148.
— — -Collodion 218. 220. 230.
— -bromsilbercollodion 58. 231.
— -chlorsilbercollodion 231.
— -silbersalpeter 147.
— -Verstärkung 193.
Jodirung des Collodions 133. 136. 142.
— — Papieres 84.
Jodirungskarten 70.
Jodoform im Collodion 137.
Johannisbeerextract 286.
Ipecacuanha 40. 239.
Iridiumchlorid 175. 272. 294.
Irradiation 55.
Isländisches Moos als Präservativ 331.
Isochromatische Platten 282.

Kälte im Negativprocess 141.
Kaffe als Entwickler 31. 39.
Kaffe als Präservativ 239. 240. 329.
— -Collodionprocess 334.
Kali, kohlensaures, als Entwickler 260.
— s. Aetzkali.
Kaliumsalze im Collodion 133.
Kaliumchromat s. chromsaures Kali.
Kalk im Collodion 141.
— im Entwickler 269.
— kohlensaurer, in der Emulsion 235.
— — im Silberbad 153.
Kalotypie s. Calotypie.
Kaltlack 178. 185. 187.
Kamillen 38.
Kampfer s. Campfer.
Kattun für Pyroxylin 118.
Kautschuklösung 143. 196. 208. 250. 260.
Kieselsäure statt Collodion 200.
Kleber 95.
Kleister s. Stärkekleister.
Kobalt s. Cobalt.
Kochen von Bromsilbercollodion 227.
Kochsalz als Fixirer 73. 78. 170. 297.
Königswasser in der Emulsion 229. 231. 232. 237.
Körnerlack 181.
Kohlextract im Bromsilbercollodion 286.
Korn im Negativ 27.
Kupferblech, Bilder auf 209.
— platten, jodirte 31.
Kupfer, salpetersaures im Silberbad 149.
— -bromid in der Emulsion 174. 230.
— chlorid in der Emulsion 230. 231. 310.
— — zum Abschwächen 175.
— -verstärker 174.
— -vitriol im Entwickler 160. 165. 167.
— -oxydammoniak 200.
— -oxydalsalze als Entwickler 35. 38.

Lack s. Firniss.
— s. Negativlack.
Lackrisse 183. 190.
Lackmus als Präservativ 239.
— — Entwickler 40.
Latentes Bild 1. 5.
— — Zurückgehen 50.
— — chemischer Process hierbei 7. 9.
Laternenbilder 332.
— s. auch Glasdiapositive.
Lavendelöl 80. 183. 184.
— in der Daguerreotypie 68.
Leberthran im Collodion 138.
Ledercollodion 196.
Leder, Bilder auf 209.
Leim s. Gelatine.
Leinöl 209. 210.
Leinsamenschleim 80. 95. 154.
— als Präservativ 314. 320. 331.
Leinwand für Pyroxylin 118. 119.

Lichthöfe 55.
Linotypie 208.
Linsen, Bildausdehnung in Folge schlechter 55.
Lithiumsalze im Collodion 134.
Löslichkeit der Bromide, Jodide und Chloride 133.
— von Silbernitrat 109.
— — Jod-, Brom- und Chlorsilber in Silbernitrat 147.
— — Harzen 180.
— — Pyroxylin 122.
Luft s. Atmosphäre.

Magnesia, schwefelsaure, im Entwickler 165.
Magnesium-Licht für Diapositive 106.
— -Nitrat 154.
— -Salze im Collodion 134.
— — im Bromsilbercollodion 223. 225.
— — im Chlorsilbercollodion 293. 295.
Malen s. Coloriren.
Malvenextract im Bromsilbercollodion 286.
Malzessig als Präservativ 331.
Manna 39.
Mannit als Entwickler 36.
Mastix 178. 181. 187.
Matrizen, Aufbewahrung 190.
Mattlacke 178. 185.
Mattoleïn 185.
Mattschleifen von Lack 185.
Medaillon-Ferrotypen 215.
Melainotypie 208. 210.
Melasse 95.
Messing, jodirtes 31.
Metaphosphorsaures Natron im Entwickler 33.
Metagelatine als Präservativ 323.
Meteorologisches Registerpapier 84.
Methylirter Alkohol 122.
Methylalkohol im Collodion 123. 228.
— im Entwickler 160.
— in der Emulsion 228.
Methylviolett im Collodion 138.
— als Sensibilisator 17.
Microchemische Processe 5.
Microscopische Untersuchung der Bildschicht 7. 24. 25. 27. 29. 63.
— Photographie 109.
Milch als Präservativ 331.
— -serum 80.
— -zucker 84. 95. 165.
— — im Entwickler 165.
— — als Entwickler 36.
— — als Präservativ 329. 330.
Milchglas-Bilder 204.
— — s. auch Opalglas.
Milchsäure 39.
Milchsaures Ammoniak in der Emulsion 264.
Milchsaures Eisenoxydul als Entwickler 31. 36.
Miniaturbilder 203.
Misch-Apparat 244.
— -Flaschen 243. 244.
Mischen der Emulsion 243.
Molecular-Dispersion 59.
— Irradiation 59.
Molkenprocess 80. 84. 95.
Morphin als Präservativ 237. 239. 328.
— im Collodion 138. 141.
— im Entwickler 166.
— als Sensibilisator 14.
Multiplicator-Apparat 218.
Murexid 171.

Nägelchen-Absud 239.
Naphtalinroth 16.
Natriumcarbonat s. Soda.
Natriumsalze im Collodion 133.
— chlorid, -bromid etc. s. Chlornatrium etc.
— -Collodion s. Collodion.
Negativ-Firniss 177. 183.
— -Lack s. Negativ-Firniss.
— -Papier (Talbotypie) 77. 82.
— — 77. 82. 90. 92.
— — mit Collodion 92. 197. 274.
— -Process 1.
— -Processe, Empfindlichkeit verschiedener 41.
— zweiter Ordnung 46.
Nelkenöl in Collodion 138.
— als Entwickler 38.
Neusilber, jodirtes 31.
Niederschlag des Silbers am Bilde.
— — — Färbung desselben s. Färbung.
Nickelnitrat 154. 312.
— salpetersaures s. Nickelnitrat.
— salze 174.
Niepcotypie 94.
Nivellirgestell s. Horizontalgestell.
Nitrate s. salpetersaure Salze.
Nitrite s. salpetrigsaure Salze.
Nitrogelatine im Entwickler 166.
Nitroglycerin im Entwickler 166.
Nitroglycose 120.
Nubation 55.

Ochsengalle 105.
Oelsäure als Entwickler 38.
Opalglasbilder auf nassem Collodion 204.
— — Chlorsilbercollodion 209. 303.
— — Bad-Collodiontrockenplatten 332.
Opium als Präservativ 329.
Orleans 17.
Orthochromatische Photographie auf Collodion 138. 281.

Ossa sepiae 185.
Oxalsaures Ammoniak im Entwickler 307.
— Eisen s. Eisenoxalat.
Oxalsäure im Eisenvitriolentwickler beim nassen Verfahren 164.
Oxymel als Präservativ 154. 314. 324. 325.
Oxydationsmittel bei der Solarisation 45.
Ozon, zerstört das Bild 52.

Palladiumsalze als Entwickler 32.
— im Urancollodion 312.
— als Verstärker 175. 202.
Palladiumchlorid 175. 202.
Pannotypie 208.
Papier mit Chlorsilbercollodion 299.
— — Bromsilbercollodion 274.
— — Negativcollodion 92.
— für Negative s. Negativpapier.
— zum Abziehen von Collodionnegativen 197.
— Uebertragung von Collodionbildern auf 197. 209.
Papier maché, Bilder auf 209.
Papyroxylin 116. 117.
Paraffin für Negativpapier 90. 92. 279.
Partielle Abschwächung 176.
— Verstärkung 176.
Perubalsam im Trockencollodion 322.
Pfeffermünzöl als Entwickler 38.
Pflanzenpapier 188.
Phenol als Entwickler 38.
Phönixplatten 210.
Phosphorescenzlicht 42.
Phosphorigsaure Salze im Collodion 137.
Phosphorsäure für Albuminnegative 97.
Phosphorsaures Natron als Präservativ 326.
— — im Pyroentwickler 322.
— — im Gallusentwickler 319. 320.
— — im Eisenentwickler 37.
— Eisenoxydul als Entwickler 37.
— Silber 32. 76.
Photochemische Wirkung 2.
Photogene 218.
Photographische Färbung 2.
— Empfindlichkeit 2.
Photometrie 4.
Photoplastographie 146.
Physikalische Entwicklung 18.
Picrinsäure 18.
Piment als Entwickler 40.
Pinsel zum Aufstreichen von Lösungen 81.
Plattenhalter 146. 251.
— ständer 253.
— kästen 257.
Platincollodion 312.
— -salze in der Daguerreotypie 68.
— — im Collodion 137.
— — als Verstärker 175.
— — im Urancollodion 312.
Platinsalze als Tonbad für Diapositive 272. 294. 332.
Podophillin 38.
Polarität, electrische 24.
Poliren von Daguerreotypplatten 67.
Porter als Präservativ 331.
Positive, directe, in der Camera 47. 48. 207.
— Bilder auf Collodion 201.
— — auf Chlorsilbercollodion s. Chlorsilber.
Porcellan, Chlorsilbercollodion auf 303.
— -Photographie 201.
Präservative für Collodionprocess 309. 316. 318.
— für Bromsilbercollodion 218. 234. 236.
— für Chlorsilbercollodion 297. 308.
— bei Silbernitrat-Ueberschuss 219. 233. 237.
— bei Brom- und Chlorüberschuss 234. 237.
— Auftragen derselben 238. 256.
— und Solarisation 4. 5.
Putzkalk für Daguerreotypie 67.
Pyro = Pyrogallol.
Pyrocatechin 31. 34.
Pyrogallol-Entwickler 31. 33. 35. 40. 42. 91. 96.
— — Geschichte 31.
— — im nassen Collodionprocess 31. 166.
— — für Trockenplatten 260. 266. 320.
— — für Talbotypie 89.
— — für Eiweissplatten 105.
— — für Papiernegative 91. 277.
— — für Chlorsilbercollodion 307.
— — Grösse des Silberkornes 29.
— -Verstärker 168. 172. 174.
— als Präservativ 238. 239. 310. 329.
— als Sensibilisator 13. 14.
Pyrogallussäure = Pyrogallol.
Pyroxylin 108. 110. 116.
— -Darstellung 116.
— -Verunreinigungen 119.
— für Emulsion 117.
Pyroxylgummi 120.

Qualitätszahl 3.
Quassia als Präservativ 331.
Quecksilber für rothes Collodion 141.
— -Dampf zur Entwicklung 22. 30.
— — für Collodionplatten 30.
— -Karten für Daguerreotypie 73.
— -Färbungsbäder 202.
Quecksilberchlorid 170. 172. 202. 208. 212.
— zum Abschwächen 176.
— — Weissmachen von Ferrotypen 208. 212.
Quecksilberjodid 171. 172. 174. 193.
Quecksilberjodür, Bilder darauf 33.

Quecksilberoxyd, salpetersaures 2. 20.
— — im Silberbad 149.
Quecksilberoxydul, salpetersaures 13. 32.
Quecksilbersalze als Entwickler 32. 72. 76.
Quecksilberverstärkung 170. 193.
Quercitron 36.
Quetscher 203. 304.
Quittenschleim in der Calotypie 80. 95.
— als Präservativ 331.

Rahmen für Ferrotypen 215.
Ratantia als Präservativ 331.
Reduction, bei der Entwicklung 8. 24.
— seitliche Ausdehnung der 24.
Reifen von Bromsilbercollodion 225. 259.
Reflex von der Rückseite der Glasplatte 55.
Registrirpapier 84.
Reinigen der Glasplatten 97. 143. 250.
Reissen der Collodionschichte 125. 129. 171. 177. 191.
— der Lackschichte 183. 190.
Reproduction von Daguerreotypen 75.
— von Negativen 92. 106.
Reproductionscollodion 142.
Resarcin 34.
Restauration von Daguerreotypen 75.
— von Silberbad 88. 89. 103. 153.
— von rothem Collodion 140.
Retouchiren der Negative 185. 188.
Retouchir-Essenz 186.
— -Firniss 177.
Rhodan s. Schwefelcyan.
Ricinusöl 81. 182. 184. 196.
Rohcollodion s. Collodion.
Rosinen, Trockenverfahren 331.

Safflor 40.
— im Collodion 286.
Safranauszug 15.
Salicin als Sensibilisator 14. 235. 239. 246.
Salicylsäure im Eisenentwickler 164. 166.
Salpeter im Entwickler 163. 211.
Salpeteräther im Entwickler 166.
Salpetersäure und Solarisation 45.
— im Collodion 136.
— im Silberbade 147.
— im Entwickler 33. 164. 211.
— zur Auflösung des Silberbades 272.
Salpetersaures Blei 31. 160.
— Baryt 91. 149.
— Salze im Gallusentwickler 90. 000.
— Kupfer, Silber etc. s. Kupfer etc.
Salpetrige Säure zerstört das Lichtbild 14. 52.
Salpetrigsaures Natron als Sensibilisator 13.
— Kali als Sensibilisator 299.
Salpetrigsaures Kali in der Solarisation 45.
— — im Collodionprocess 137. 155.
Salpetrigsaure Salze im Collodion 137.
— — im Silberbad 149.
Sandarak 178. 181. 184. 187.
Santoninsäure 38.
Sauerhonig 124. 314. 324.
Sauerkraut 166.
Säuren als Verzögerer 33.
— als Entwickler 37.
— in der Emulsion 229.
— und Solarisation 45.
Schellack 178. 181. 184.
— in der Emulsion 241.
— als Sensibilisator 14.
— jodirter Passcollodion 199.
— -Firniss 178. 180. 183. 184.
— — wässriger 185. 188.
Schiessbaumwolle 107. 123.
Schleier beim nassen Collodionverfahren 136. 141. 153. 175.
— Beseitigung desselben 175.
Schlippe's Salz 173.
Schneidemaschine für Ferrotypie 210.
Schüttelapparat 244.
Schwefel in der Daguerreotypie 70.
Schwefelammonium als Fixirer 74.
— als Verstärker 171. 173. 174.
Schwefelcyan-Salze als Fixirer 169.
— -Silber 33.
— -Goldbad 297. 298. 300.
Schwefelkohlenstoff 183.
Schwefelsäure im Entwickler 33. 160. 166.
— in der Emulsion 229.
Schwefligsaures Natron im Eisenentwickler 37.
Schwefelsilber, Bilder darauf 76.
Schwefel-Verstärkung 172.
Schwefelwasserstoff für Daguerreotypen 76.
Seesalz als Fixirmittel 170.
Seife im Collodion 138. 141.
— im Chlorsilbercollodion 293.
— in der Emulsion 242.
Seitliche Ausdehnung des Bildes 25.
Senfkörner als Präservativ 331.
Sensibilisatoren, chemische 10. 236.
— optische 10. 138. 281.
Siccativ 186.
Silberalbuminat, entwicklungsfähige Bilder auf 14. 32.
Silberbad für nasses Collodionverfahren 32. 174.
— für farbenempfindliche Platten 139.
— Restauration 153.
— Entfärben 88. 89. 153.
Silberblech für rothes Collodion 141.
Silberflecken auf Matrizen 192.
Silbergallonitrat 78.
Silbernitrat-Collodion 196.
— — für Trockenplatten 320.

Silbernitrat-Ueberschuss in der Emulsion 220. 222. 231. 236. 237. 239. 240. 241. 258. 262. 290. 292. 297.
— — Probe darauf 222.
— als Sensibilisator 12. 232.
— in der Collodionemulsion 53.
— giebt entwicklungsfähige Bilder 32.
— im Silberbad für das nasse Verfahren 147.
— geschmolzenes und krystallisirtes 147.
— Löslichkeit in verschiedenen Flüssigkeiten 198.
Silbernitrit s. Silberoxyd, salpetrigsaures.
Silberoxyd im Silberbad 153.
Silberoxyd-Ammoniak im Collodiontrockenprocess 226. 326.
— — im Silberbad 148.
— äpfelsaures in der Emulsion 240.
— arsenigsaures 40.
— benzoësaures 32.
— chlorsaures im Silberbad 148.
— citronensaures 32. 40.
— — im Chlorsilbercollodion 293. 95. 299.
— essigsaures 32. 33. 78.
— — im Silberbad 148.
— fettsaures 138.
— knallsaures 40.
— kohlensaures, Bilder darauf 32.
— — im Silberbad 147.
— in der Emulsion 246.
— milchsaures im Silberbad 148. 264.
— oxalsaures 32. 33.
— phosphorsaures 32. 76.
— pyrophosphorsaures 40.
— salpetersaures s. Silbernitrat.
— salpetrigsaures 40. 149.
— schleimsaures 40.
— überchlorsaures 148.
— weinsaures 32. 40.
Silberplatincyanid 40.
Silberverbrauch im nassen Collodionverfahren 152.
Silberverstärkung 170. 193.
Simpsonotypie 292.
Sinapin 38.
Soda als Präservativ 239. 323. 327.
— als Sensibilisator 13. 239. 323. 327.
— im alten Collodion 141.
— -Entwickler mit Pyro 267.
Solanin 36.
Solarisation 43. 168.
Sonne, Verstärkung in der 153.
Sonnenspectrum, Wirkung auf Daguerreotypen 30.
— — — Bromsilbercollodion 224.
Spritzflasche 243.
Ständer für Ferrotypen 216.
Stärke 166. 331.
— in der Calotypie 80.
— -Bilder auf Glas 95.
Stärke-Kleister zum Abdecken 189.
Stahl, jodirter 31.
Stephanskörner 40.
Stereoscopbilder 95. 105. 106. 175. 187. 203. 217.
— auf Bromsilbercollodion 270.
— auf Chlorsilbercollodion 294.
— auf Badcollodiontrockenplatten 333.
— s. ferner Glasdiapositive und Diapositive.
Stickoxyd im Eisenentwickler 164.
Stocklack 181.
Strontiumsalze im Collodion 136.
— in der Emulsion 222. 223. 292.
Styphninsäure als Entwickler 31.
Sublimat s. Quecksilberchlorid.
Süssholz als Präservativ 323. 331.
— im Collodion 138.
Sumach als Präservativ 331.
Syrup 324.

Tabak als Präservativ 331.
Tafellack 181.
Talk 194.
Talbotypie 77.
Tannin als Sensibilisator 11. 13. 14.
— als Präservativ 218. 233. 235. 240. 245. 246.
— als Entwickler 34.
— in der Collodionemulsion 238.
— im Collodion 137.
— im Pyroentwickler 166.
— -Verfahren Russel's 315. 327.
— — für Diapositive 332.
— -platten Empfindlichkeit 41. 51.
Taupenotplatten 41. 315.
Temperatur des Entwicklers s. Warme Entwickler.
— des Silberbades 161.
Tenakel 248.
Terpenol im Collodion 138.
Terpentin, venetian. 81. 182. 183. 184.
— -öl 80. 91. 178. 186.
— — in der Daguerreotypie 68.
Thee als Präservativ 240. 330.
Thonerdesalze im Entwickler 167.
Thymianöl im Firniss 181.
— im trockenen Collodion 322.
Tolubalsam in der Emulsion 241.
— im Trockencollodion 322.
— als Entwickler 38.
Tonbad s. Goldbad oder Platinbad.
Transparentbilder auf Glas s. Glasdiapositive und Stereoscopbilder.
Transparent-Machen von Papierbildern 80. 90. 279.
Transport-Bilder 201.
— -Papier mit Chlorsilbercollodion 300. 301. 303.
Traubensaft im Entwickler 166.
— -zucker im Chlorsilberpapier 307.

Traubenzucker im Entwickler 260.
Trockenkasten 253. 254.
Trockenverfahren s. Collodion.
Trocknen von Albuminplatten 100.
— von Bromsilbercollodion 248.
— von Emulsionsplatten 252.

Ueberchlorsäure im Entwickler 166.
Uebermangansaures Kali und Solarisation 45.
— — für Silberbad 153.
Uebertragen des latenten Bildes 52.
— von Collodionbildern auf Papier 203.
— von Daguerreotypbildern 75.
Uebertragungspapier 203.
— -process von Chlorsilbercollodion 299. 302.
Ueberziehen mit Bromsilbercollodion 250.
— mit Negativcollodion 146.
— mit Albumin 99.
Umgekehrte Negative 193. 272.
Umgekehrter Negativprocess 198.
Umkehrung des Bildes 43.
Umkehrungsprisma 214.
Unionplatten 210.
Unterphosphorigsaure Salze im Entwickler 33. 37.
— — im Collodion 137.
Unterschwefligsaures Natron = Fixirnatron.
— Ammoniak 169.
Uran-Collodion 311.
— salpetersaures, im Chlorsilbercollodion 292.
— — im Bromsilbercollodion 229. 241.
— — im Silberbad 149.
— -Salze im Collodion 137.
— -Verstärker 173. 174.
— -Oxydulsalze als Entwickler 31. 165.

Vanadige Säure als Entwickler 38.
Vaselin 280.
Venus-Vorübergang 25.
Verbrauch von Silberbad 152.
— von Bromsilbercollodion 252.
— von Negativcollodion 146.
Verbreiterung, seitliche, des Bildes 55.
Vergolden von Daguerreotypen 74.
— s. auch Goldbad.
Vergrösserung auf Collodionpapier 202.
— auf Bromsilbercollodion 272.
— mit Calotypprocess 92.
— mit Chlorsilbercollodion 294.
— mit Collodiontrockenverfahren 333.
Verkehrte Negative 193.
Verpacken von Trockenplatten 257.
Verstärken von Papierbildern 90.
— von Bromsilbercollodion 269.
— von nassen Collodionplatten 168.
— von lackirten Platten 193.
Verziehen der Schicht 25.
Verzögern beim Entwickeln 33. 34. 164. 266.
Vignetten für Ferrotypen 215.
Vignettirrahmen 215.
Vinca-Blätter 291.
Vitrotypie 94.
Vorbelichtung und Irradiation 61.
Vorpräpariren der Glasplatten 97. 143. 250. 280.
— der Daguerreotypplatten 67.

Wachs im Collodion 138.
— im Firniss 208.
Wachsen von Papiernegativen 80. 83. 90. 92.
Wachspapier 82. 90.
— -Leinwand 208.
— -Lösung 194.
— -Platten, Bilder auf 294.
Wärme, Einfluss auf Trockenplatten 316.
— — auf Collodionemulsion 226. 248. 254. 258.
— — auf Entwickler s. warme Entwickler.
Wässerungskasten 255.
Warme Entwicker 88. 105. 150. 161. 316. 333.
Waschapparat 255.
Waschen der Collodionemulsion 246.
— der Platten 102. 143.
Wassergehalt von Collodion 124. 128.
— von Firniss 122. 180.
Wasserglas im Entwickler 166.
Wasserstoff als Entwickler 33.
— -superoxyd und Solarisation 45.
Wasserwage 102.
Wein als Präservativ 331.
Weingeist s. Alkohol.
Weinsäure im Eisenvitriol-Entwickler 96. 160. 164.
— im Entwickler 33.
— im Lack 187.
— im Verstärker 168.
— im Chlorsilbercollodion.
Weinsaures Ammoniak im Entwickler 307.
— Eisenoxydul 37.
Wiederauffrischen von Daguerreotypen 75.
Wintergrünblätter 291.
Wothlytypie 311.

Xanthocollodion 138.
Xyloïdin 107.

Zeitlose als Entwickler 40.
Zerfliessliche Salze im Collodionverfahren 109. 154. 315.
Zersetzung von Negativcollodion 140.
Zerstreuung, seitliche, des Lichtes 55.
Zimmtöl im Entwickler 166.
Zinkblech zum Enttärben von rothem Collodion 141.
Zinksulfat im Entwickler 33. 165.
Zinknitrat im Entwickler 33.
— als Präservativ 154.
Zinksalze im Collodion 134.
— in der Collodionemulsion 135.
— -vitriol s. Zinksulfat.
Zinkoxyd 204. 205.
Zinnsalz als Sensibilisator 13.
— als Entwickler 33. 34.
Zurückgehen des latenten Bildes 11. 50.
Zucker 11. 80. 95. 106. 154.
— in der Calotypie 80. 106.
— in der Niepcotypie 95. 106.
— im Entwickler 163. 165. 260.
— im Collodion 138.
— im Silberbad 154.
— im Präservativ 238. 240. 253. 324.
Zuckerarten als Entwickler 36.
Zuckerkalk 269.

Halle, Gebauer-Schwetschke'sche Buchdruckerei.

Inv. N°